

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV POPÍLKU NA VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH MALT.

THE EFFECT OF FLY ASH ON THE PROPERTIES OF CEMENT MORTARS.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

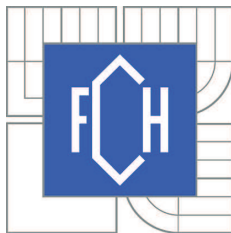
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR BAYER

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PAVEL ŠILER, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0708/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Petr Bayer	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Pavel Šiler, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vliv popílku na vlastnosti cementových malt.

Zadání bakalářské práce:

Práce je zaměřena na vliv popílku jako minerální příměsi na vlastnosti malt a betonů. Měření budou především mechanické vlastnosti a bude sledováno hydratační teplo monitorující hydratační reakce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Petr Bayer
Student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 3.2.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Spotřeba cementu pro stavební průmysl každoročně stoupá, což je spjato s emisemi skleníkových plynů, především CO₂. Snížení produkce skleníkových plynů může být dosaženo pomocí maximálního využití cementových a pucolánových sekundárních surovin, kterými jsou například vysokopeční struska a elektrárenský popílek. Má bakalářská práce se zabývá právě možností částečného nahrazení cementu elektrárenským popínkem. Budou testovány jak popínky z vysokoteplotního tak i fluidního spalování a to ložového i filtrového. Cílem bylo zkoumat chování cementových malt při náhradách 10, 20, 40 a 60 % hmotnosti cementu popínkem. U připravených popínkových malt se práce zaměřuje především na pevnost v tahu ohybem, v tlaku a isoperibolické kalorimetrické měření.

ABSTRACT

The consumption of the cement for construction industries is increased every year. That is associated with greenhouse gas emissions, especially carbon dioxide CO₂. Reduction of greenhouse gas emissions can be achieved by maximisation of the use of cementitious and pozzolanic by-products. As by-product could be used blast furnace slag and fly ash. My bachelor's thesis is focused on the possibility of the partial replacement of the cement by fly ash. High temperature and fluidized fly ashes will be tested. The goal is to examine the behavior of the cement mortars in compensation of 10, 20, 40 and 60 % by weight of cement by fly ash. The compressive and flexural strength and isoperibolic calorimetry measurement were performed.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cement, vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu, kalorimetrie.

KEYWORDS

Cement, high temperature fly ash, fluidized fly ash, compressive strength, flexural strength, calorimetry.

BAYER, P. *Vliv popílku na vlastnosti cementových malt*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 70 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Pavlu Šilerovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi věnoval. Dále děkuji všem, kdo mi pomáhali s některými měřeními. Mé poděkování patří celé rodině, za poskytnutí potřebného zázemí ke vzniku práce.

OBSAH:

1	ÚVOD	7
2	CÍLE PRÁCE.....	8
3	TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1	Portlandský cement.....	9
3.1.1	Historie	9
3.1.2	Výroba.....	9
3.1.3	Energetická náročnost a ekologie.....	13
3.1.4	Mineralogické složení slínku	14
3.1.5	Hydratace portlandského cementu	16
3.2	Cementové materiály	18
3.3	Popílek.....	19
3.3.1	Klasifikace popílků	20
3.3.2	Vysokoteplotní popílek	21
3.3.3	Fluidní popílek	22
3.3.4	Srovnání vysokoteplotních a fluidních popílků	22
3.3.5	Pucolány.....	23
3.3.5.1	Přírodní pucolány	23
3.3.5.2	Technogenní pucolány	23
3.3.5.3	Pucolánová reakce.....	23
3.4	Popílek a jeho použití do betonu	25
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	Použité suroviny	27
4.1.1	Přístroje a zařízení	27
4.2	Popis použitých metod	27
4.2.1	Laserová analýza velikosti částic	27
4.2.2	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	28
4.2.3	Rentgenová difrakční analýza	29
4.2.4	Skenovací elektronová mikroskopie	30
4.2.5	Isoperibolická kalorimetrie	31
4.2.6	Mechanické vlastnosti	32
4.2.7	Ztráta žíháním	32
4.3	Analýza vstupních surovin	33
4.3.1	Laserová analýza velikosti částic	33
4.3.2	Rentgenová fluorescenční spektrometrie druhotných surovin	35

4.3.3	Rentgenová difrakční analýza druhotných surovin	37
4.3.4	Skenovací elektronová mikroskopie druhotných surovin	40
4.4	Postup přípravy vzorků	43
4.4.1	Příprava vzorků pro měření mechanických vlastností	43
4.4.2	Příprava vzorků pro kalorimetrické měření	43
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
5.1	Mechanické vlastnosti	44
5.1.1	Mechanické vlastnosti pro jednotlivé popítky	45
5.1.1.1	Tušimice II	45
5.1.1.2	Průněřov I.....	45
5.1.1.3	Poříčí lože K7.....	46
5.1.1.4	Poříčí filtr K7	47
5.1.2	Vývoj mechanických vlastností podle času	47
5.1.2.1	Pevnosti po 1 dni	47
5.1.2.2	Pevnosti po 7 dnech.....	49
5.1.2.3	Pevnosti po 28 dnech.....	50
5.1.3	Závěrečné zhodnocení mechanických vlastností	52
5.2	Kalorimetrie.....	53
5.2.1	Kalorimetrie pro jednotlivé popítky	53
5.2.1.1	Tušimice II	53
5.2.1.2	Průněřov I.....	54
5.2.1.3	Poříčí lože K7.....	55
5.2.1.4	Poříčí filtr K7	56
5.2.2	Kalorimetrie dle procentuální náhrady	59
5.2.2.1	10% náhrada FA.....	59
5.2.2.2	20% náhrada FA.....	60
5.2.2.3	40% náhrada FA.....	61
5.2.2.4	60% náhrada FA.....	62
5.2.3	Závěrečné zhodnocení kalorimetrických měření	63
6	ZÁVĚR	64
7	LITERATURA	67
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	70

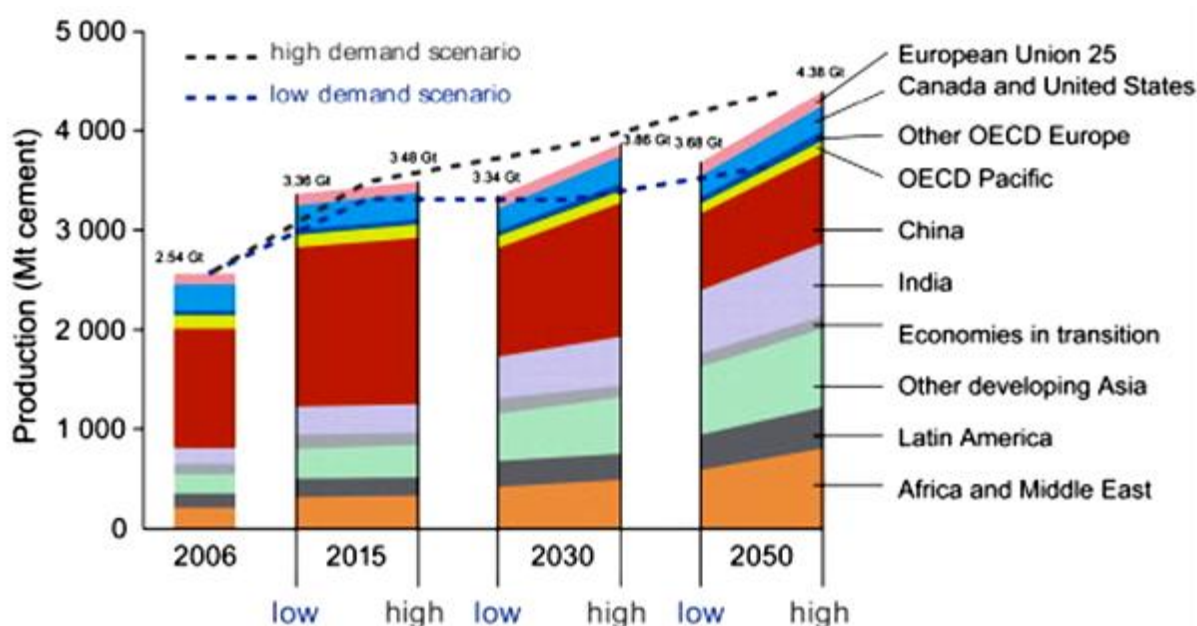
1 ÚVOD

Žijeme v době kdy je nutné sladit zdánlivě protichůdné trendy, kterými jsou na jedné straně stále větší spotřeba stavebních látek a na druhé straně jsou to předepsané ekologické limity.

Nejprve vezmeme v úvahu cement jako nejrozšířenější složku stavebních látek. Jeho produkce dosáhla 2,8 biliónů tun v roce 2010. Dle prognózy [1] se očekává produkce až 4 bilióny tun za rok, trend růstu spotřeby je zobrazen na obrázku č.1. Výroba cementu je známá svým příspěvkem k produkci skleníkových plynů díky emisím CO_2 během výroby slínku. Množství CO_2 je závislé na poměru slínku v cementu, technologii a spotřebě energie během výrobního procesu. Při celosvětové produkci v roce 2010, kdy se vyrobilo 2,8 biliónů tun cementu se zároveň uvolnilo 2,07 biliónů tun CO_2 do atmosféry [2].

Dalším aspektem je, že pro výrobu energie bude ještě dlouhou dobu jeden z hlavních zdrojů uhlí. Při spalování uhlí vzniká elektrická energie, ale také vznikají tuhé zbytky spalování. Tyto zbytky se skládají z popílku, produktu odsíření spalin, škváry, strusky a dalších vedlejších produktů. Celosvětové produkce je 600 miliónů tun tuhých zbytků spalování, z čehož samotný popílek představuje 75-80 % [3]. Využití těchto tuhých zbytků spalování je odhadováno celosvětově na 41 %, zbytek je likvidován jako odpad [4]. V Evropské unii pro EU 15 byla produkce tuhého zbytku spalování za rok 2008 56 miliónů tun a v EU 27 se odhadovala produkce na 100 miliónů tun, přičemž množství popílku tvořilo 68 % [5]. V ČR je množství tuhých zbytků spalování 10 miliónů, přičemž využito je pouze 20 % [6]. Takto vzniklé popílky jsou využívány jen částečně a zbytek je skladován, což zatěžuje životní prostředí v podobě nebezpečí vyluhování těžkých kovů do podzemních vod.

Možností, jak snížit zátěž na životní prostředí a stále pokračovat v udržitelném rozvoji stavebních látek, je využít skladovaný popílek jako velkoobjemovou příměs nebo jako částečnou náhradu cementu do betonu. Těmito kroky snížíme množství CO_2 , které by vzniklo při výrobě slínku a snížíme množství potřebných primárních surovin. Další výhodou je využití místa, které by jinak zaujímal skladovaný popílek. Takto vzniklé stavební materiály dokonce vykazují některé lepší vlastnosti než běžný beton vyrobený z portlandského cementu.



Obrázek 1:Světová produkce cementu[2]

2 CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo zjistit vliv popílku jako minerální příměsi na vlastnosti cementových malt pomocí měření mechanických vlastností a sledování hydratačního tepla monitorující hydratační reakci.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Portlandský cement

Portlandský cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši. Tato kaše tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě. Cementy, tedy i portlandský cement, jsou vyráběny v souladu s normou ČSN EN 197-1 [7].

3.1.1 Historie

Portlandský cement není dílem jediného vynálezce, nýbrž vznikl pozvolným vývojem po celé generace, shromažďováním poznatků o hydraulickém tuhnutí a tvrdnutí. Již ve starověku bylo známo jednolitě (monolitické) stavivo, lze říci beton, avšak zhotovovaná ze směsi bílého vápna a sopečného popela nebo drcených cihel. Dlouho, až do 18.stol., se udržoval názor, že pro tyto účely se hodí nejlépe vápno vypálené jen z nejčistšího vápence. Tento předpoklad byl velkou brzdou pokroku. Teprve r.1756 John Smeaton v Anglii rozpoznal, že právě nečisté, nevzhledné vápence jsou nejlepší [8].

Patent na výrobu portlandského cementu, byl udělen až r. 1824 Johnu Aspdinovi. Název portlandský dostal proto, že beton vytvořený z tohoto cementu se vzhledem podobal šedozelenavému pískovci od města Portlandu. Cement se však ještě velmi lišil od dnešního. Teprve asi v polovině minulého století se ostrým pálením a zejména stálým zlepšováním technologie dospělo k hodnotným výrobkům dnešního druhu. Značný vliv na to měly normy, tj. předpisy ke zkoušení a přejímání. Poprvé byly zavedeny r.1878 v Německu a jejich občasná revize znamenala pak vždy zlepšování, a tím pokrok [8].

Dnes bychom řekli, že šlo o cementy, z nichž byly dělány betony, ale obě tato slova jsou novodobá. Označení „cementů“ pochází sice z latinského caedere, tj. tlouci, ale Římané tak označovali přirozený lomový kámen ke stavbě. Zdivo z tohoto kamene bylo zváno caementa nebo caementicae structural. Když r.1744 francouzský badatel Lorient překládal římského spisovatele Plinia do francouzštiny, převedl slovo caementa jako „ciment“ a odtud pak přešel tento název na maltoviny tuhnoucí pod vodou na pevnou hmotu [8].

3.1.2 Výroba

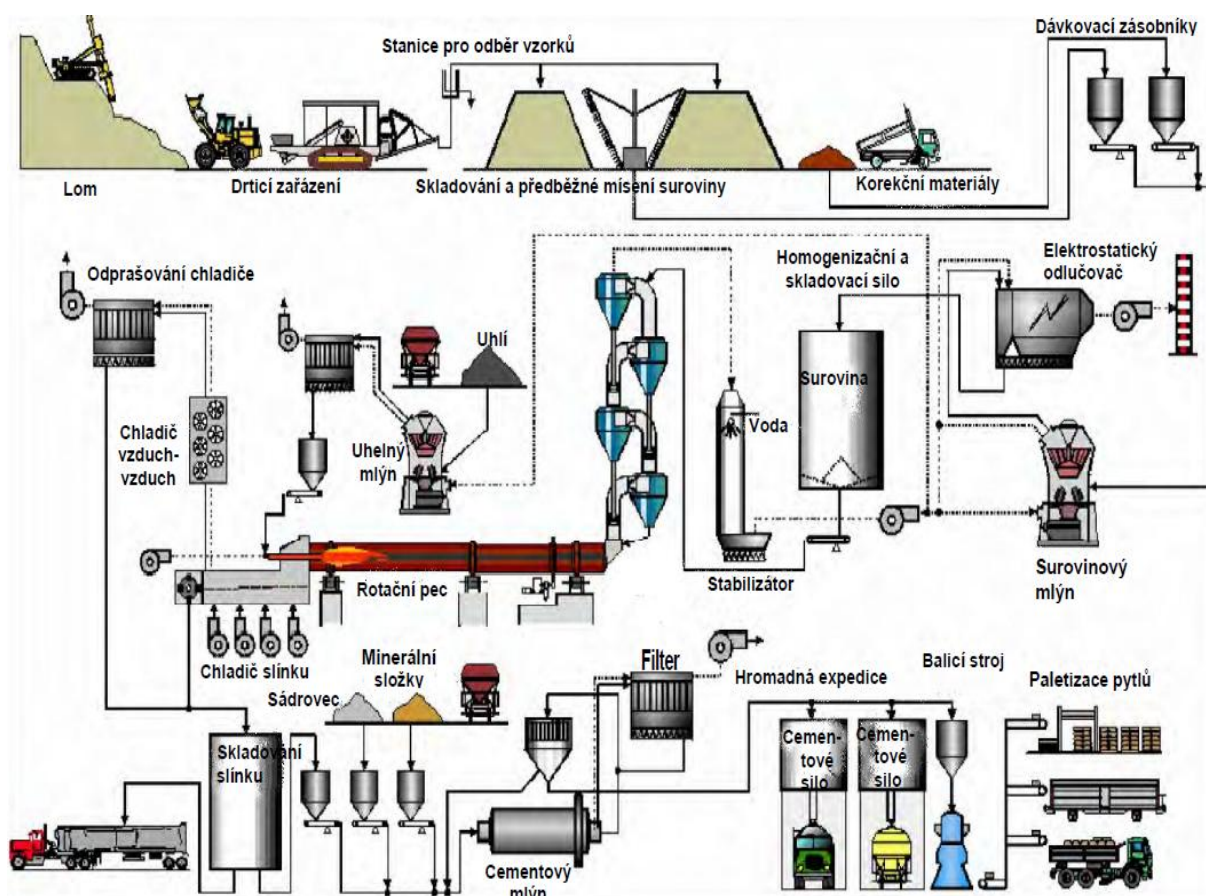
Základní složkou portlandského cementu je tzv. slínek, pro jehož výrobu jsou základními složkami vápence, hlíny nebo jíly. Nejčastěji jsou používány jíly kaolinitické, které vnášejí do směsi potřebný SiO_2 a Al_2O_3 . Nejvhodnější surovinou je vápenec, který obsahuje tyto látky už v ložisku. Vsázka má obsahovat 76 – 78 % CaCO_3 , nenachází-li se složky v žádaném poměru již v surovině, je třeba přidat korigující složky např. pomocí vápence (korekce CaO), jemným křemenem (SiO_2), bauxitem (Al_2O_3) nebo surovinami obsahující oxidy železa (kyselé výpalky, Fe rudy) [9].

Suroviny musí obsahovat chemické prvky a složky, které jsou nezbytné pro proces výpalu slínku a mohou ovlivnit výrobní proces a jakost slínku. Tabulka č.1 uvádí rozsah chemických surovin pro výrobu surovinové moučky [10]. Postup výroby cementu je znázorněn na obrázku č.2.

Tabulka 1: Rozsah chemických surovin pro výrobu surovinové moučky [10]

Složky	Vápenec, vápenný slím, křída	Jíl	Písek	PFA ²	Fe zdroj	Surovinová moučka
	(% hmotnosti)					
SiO ₂	0,5 – 50	33 – 78	80 – 99	40 – 60	0,5 – 30	12 – 16
Al ₂ O ₃	0,1 – 20	7 – 30	0,5 – 7	20 – 30	0,2 – 4	2 – 5
Fe ₂ O ₃	0,2 – 5,9	4,0 – 15	0,0 – 4	5 – 15	50 – 93	1,5 – 2,5
Mn ₂ O ₃	0,02 – 0,15	0,090	0,051	0,127	0,1 – 4	0,0 – 0,5
Fe ₂ O ₃ a Mn ₂ O ₃	0,1 – 10	2 – 15	0,5 – 2		19 – 95	≤2
CaO	20 – 55	0,2 – 25	0,1 – 3	2 – 10	0,1 – 34	40 – 45
MgO	0,2 – 6	0,3 – 5	0,3 – 0,5	1,0 – 3	0,5 – 7	0,3 – 5
K ₂ O	0 – 3,5	0,4 – 5	0,2 – 3	1 – 5	0,1 – 1	0,1 – 1,5
Na ₂ O	0,0 – 1,5	0,1 – 1,5	0,0 – 1	0,2 – 1,5	0,1 – 1	0,1 – 0,5
SO ₃ ¹⁾	0,0 – 0,7	0,0 – 4	0,0 – 0,5	0,0 – 1	0 – 3	0 – 1,5
Cl	0,0 – 0,6	0,0 – 1	Stopy		0,0 – 0,5	0,0 – 0,3
TiO ₂	0,0 – 0,7	0,2 – 1,8	0,0 – 0,5	0,5 – 1,5	0,0 – 3	0,0 – 0,5
P ₂ O ₅	0,0 – 0,8	0,0 – 1,0	0,0 – 0,1	0,5 – 1,5	0,0 – 1	0,0 – 0,8
ZrO ₂		0,02				
CaCO ₃	96					
Ztráta žháním (CO ₂ + H ₂ O), LOI 950 ³⁾	2 – 44	1 – 20	≤5	6,74	0,1 – 30	32 – 36

1) Celkový obsah síry vyjádřený jako SO₂
2) Popílková moučka
3) LOI 950 = ztráta žháním

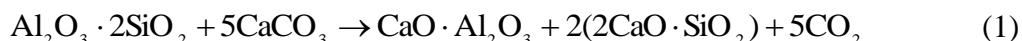


Obrázek 2: Typické schéma výrobních postupů v cementárně [10]

Připravená surovinová směs se vypaluje v rotační peci při 1450 °C. Při postupném zvyšování teploty se nejprve ze směsi odstraňuje voda. Sušení je ukončeno kolem 200 °C. Procesy významné pro tvorbu slínku, začínají při teplotách podstatně vyšších. Jsou to:

1. rozklad pevných látek (dehydratace jílových minerálů, rozklad CaCO_3)
2. vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny
3. tání eutektik, rozpouštění pevných látek v tavenině

Rozklad pevných látek nastává nejdříve. Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu probíhá od 500 °C. Produkt dehydratace je velmi reaktivní, takže vstupuje do reakce s CaO , resp. CaCO_3 , takto:



C_2S a CA jsou prvními produkty reakcí v pevném stavu, začínají se tvořit již zhruba od 700 °C, je-li směs surovin jemná a dobře promísená. CA vzniká dříve než C_2S . Zároveň se vznikem CA se tvoří C_2F a C_4AF .

Od 900 °C probíhá reakce (po rozkladu CaCO_3):



Od 1250 °C se tvoří hlavní slínkový minerál C_3S :



Reakce, jimiž vznikají slínkové minerály, nabývají dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot 1350 – 1450 °C. Tato oblast teplot je pro tvorbu slínku nejdůležitější, zejména proto, že teprve zde vzniká nejžádanější slínkový minerál C_3S , který je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Pod teplotou 1250 °C je tato sloučenina nestálá, rozkládá se zpět na C_2S a CaO . Tomuto rozkladu se zabráňuje rychlým ochlazením slínku. Vzhledem k tomu, že stupeň sycení vápnem bývá nižší než 100 %, tvoří se vedle C_3S i C_2S . Souběžně s touto reakcí pokračuje tvorba C_3A , C_4AF , C_2F a dalších sloučenin [9].

Slínek obsahuje při nejvyšší teplotě 20 až 30 % taveniny, větší obsah by způsobil nalepování slínku na stěny pece. Tavenina napomáhá průběhu reakcí tím, že rozpouští CaO a C_2S za vylučování C_3S .

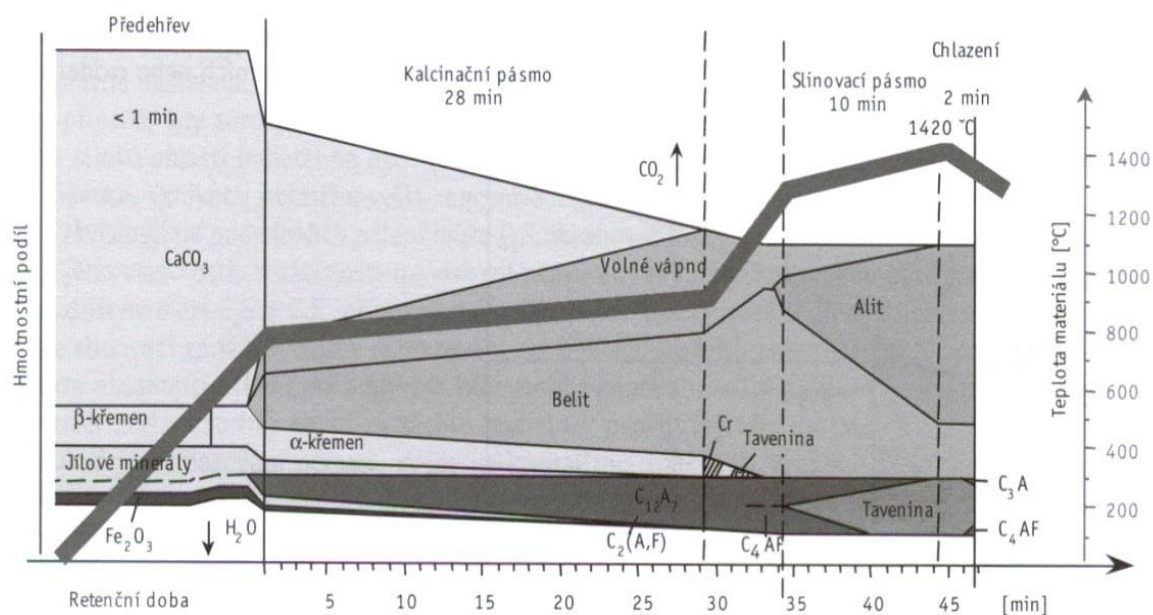
Chlazení slínku má být rychlé, aby bylo uchováno fázové složení, které se utvořilo za vysoké teploty a bylo blízké rovnováze. Zejména jde o uchování C_3S a omezení jeho rozkladu na C_2S a CaO . Tavenina se přitom přechladí převážně na sklo a zůstává v ní rozpuštěn MgO , který by jinak z ní vykrytalizoval. Krystalky MgO od rozměru 30 až 40 μm se nepříznivě projevují rozpínáním při dodatečné pomalé hydrataci. Konečně má rychlé chlazení slínku zamezit modifikační přeměně $\beta - \text{C}_2\text{S}$ na $\gamma - \text{C}_2\text{S}$, která je z hlediska tuhnutí neúčinná. Tato přeměna vede vlivem objemové změny až k samovolnému rozpadu slínku [9].

Jednotlivé reakce v cementářské peci i při příslušných teplotách jsou shrnuty v tabulce č.2 [11].

Tabulka 2: Chemické reakce při zahřívání cementářské surovinové směsi (výpal slínku)[11]

Teplota (C°)	Reakce	Chemická rovnice
20 až 200	vypuzení volné vody (sušení)	—
200 až 450	vypuzení absorbované vody	—
450 až 600	rozklad jílu, vznik metakaolinitu	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$
600 až 900	reakce metakaolinitu a vznik C_2S a CA (před C_2S), dále C_2F	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 5\text{CO}_2$ $2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$
900 až 1000	rozklad vápence, vznik $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $5\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
1000 až 1300	vznik dalšího C_2S , dále vznik C_4AF a C_2A , dosavadní reakce bez účasti taveniny (v tuhé fázi)	(zkrácené vzorce): $2\text{C} + \text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{S}$ $\text{CA} + 2\text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{A}$ $\text{CA} + 3\text{C} + \text{F} \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$
1300 až 1450	vznik taveniny (slinování), reakce za účasti taveniny, vázání přebytku C na C_2S za vzniku hlavního slínkového minerálu C_3S	$\text{C}_2\text{S} + \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$

Schématické znázornění pochodů v cementářské peci jsou zobrazeny na obrázku č.3.[12].



Obrázek 3:: Reakce během výpalu surovinové moučky na slínek [12]

Konečnou fází výroby portlandského cementu je mletí slínku a přidavek sádrovce. Slínek ve formě granulí poměrně dobře odolává vlhkosti. Teprve mletím získá schopnost dostatečně rychlé reakce s vodou a tuhnutí. Před mletím se slínek drtí v kuželových nebo válcových drtičích a pak se rozemílá většinou v oběhových mlýnících s přídatkem 2 až 6 % CaSO_4 , dnes převážně ve formě energosádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Síranové ionty pak ovlivňují kinetiku reakce s C_3A a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlanditem) za tvorby ettringitu ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) s následným retardačním efektem. Ettringit tvoří na povrchu hydratujících zrn dočasně relativně stabilní ochrannou vrstvu zabráňující další rychlé hydrataci. V průběhu hydratace dojde v případě optimálního obsahu sádrovce k vyčerpání síranových iontů v roztoku. Ettringit se pak stane

nestabilní složkou a z části rekrystalizuje na monosulfoaluminát ($C_4A\bar{S}H_{12}$). V nepřítomnosti $CaSO_4$, případně jiných regulátorů tuhnutí, by C_3A reagoval velmi rychle za vzniku stabilního C_3AH_6 , což by mělo za následek příliš rychlé tzv. „bleskové“ tuhnutí betonu [12]. Naopak při velkém nadbytku síranů oproti hlinitanům by mohlo docházet k tzv. „falešnému“ tuhnutí. Vliv poměru množství síranu ke hlinitanům je zobrazen v tabulce č.3.

Tabulka 3: Vliv poměru síranů ke hlinitanům na tuhnutí cementu[12]

$\frac{SO_4^{2-}}{AlO_2}$ Behavior	MICROSTRUCTURE Time since hydration		
	10 min	1 hour	2 hours
Very high False set			
High Attenuated false set			
Average Normal setting			
Low Attenuated flash set			
Very low Flash set			

Legend:



Clinker

Calcium sulphate

Gypsum needles



Ettringite needles

Ettringite and CSH

Gel of C_4AH_x

3.1.3 Energetická náročnost a ekologie

Při všech průmyslových procesech je nutno zvážit energetickou (finanční) a ekologickou stránku věci.

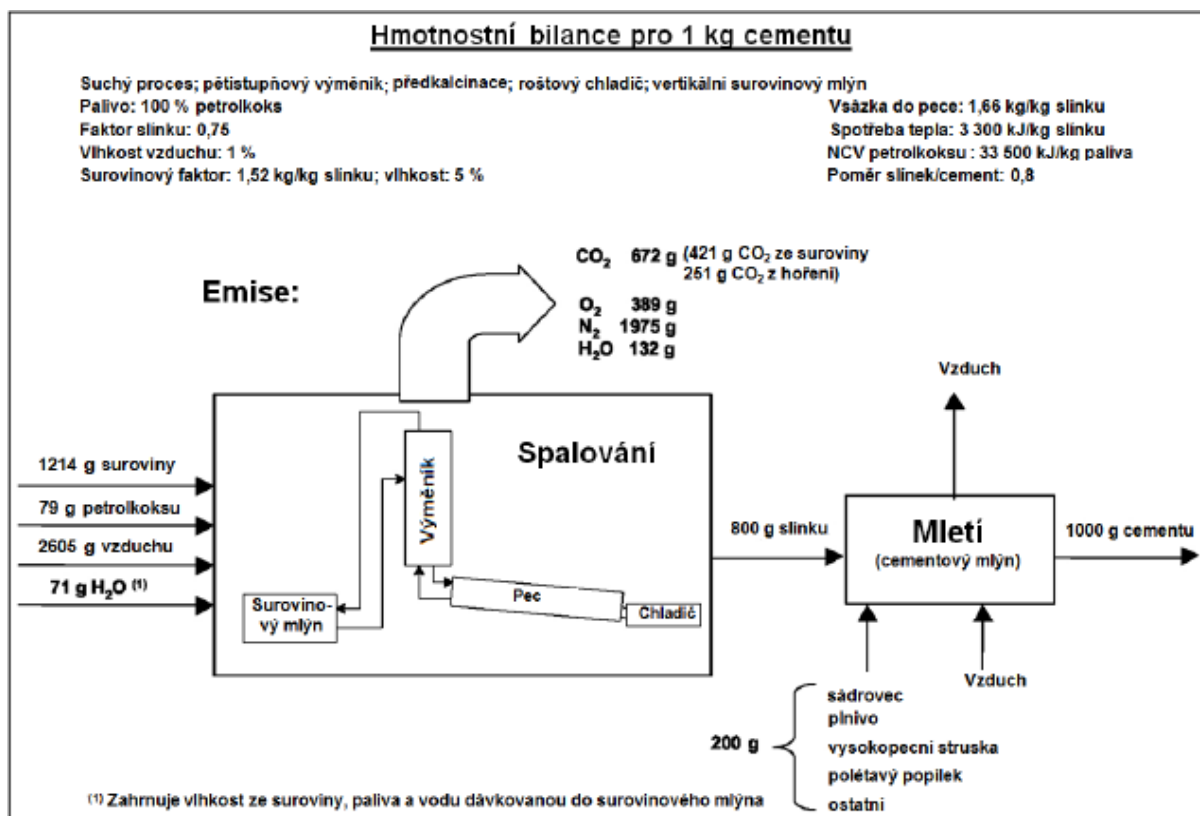
Snižování zátěže životního prostředí řeší betonářská technologie ve třech oblastech:

- Materiálové využití odpadů z výroby betonu (voda, kamenivo), nazývané bezodpadovou technologií čerstvého betonu
- materiálové využití asanovaných betonových konstrukcí (recyklace)
- materiálové využívání průmyslových a stavebních odpadů jako složek betonu, čímž se omezují jednak skládky odpadů a jednak těžba přírodních surovin.

Výrobní proces musí respektovat vydané zákony k ochraně životního prostředí [13].

Pro představu je na obrázku č.4 ukázáno hledisko ekologické pro hmotnostní bilanci 1 kg cementu vyrobeného suchým způsobem. Jsou zde uvedeny množství vznikajících plynů, surovin a potřebné palivo pro výpal.

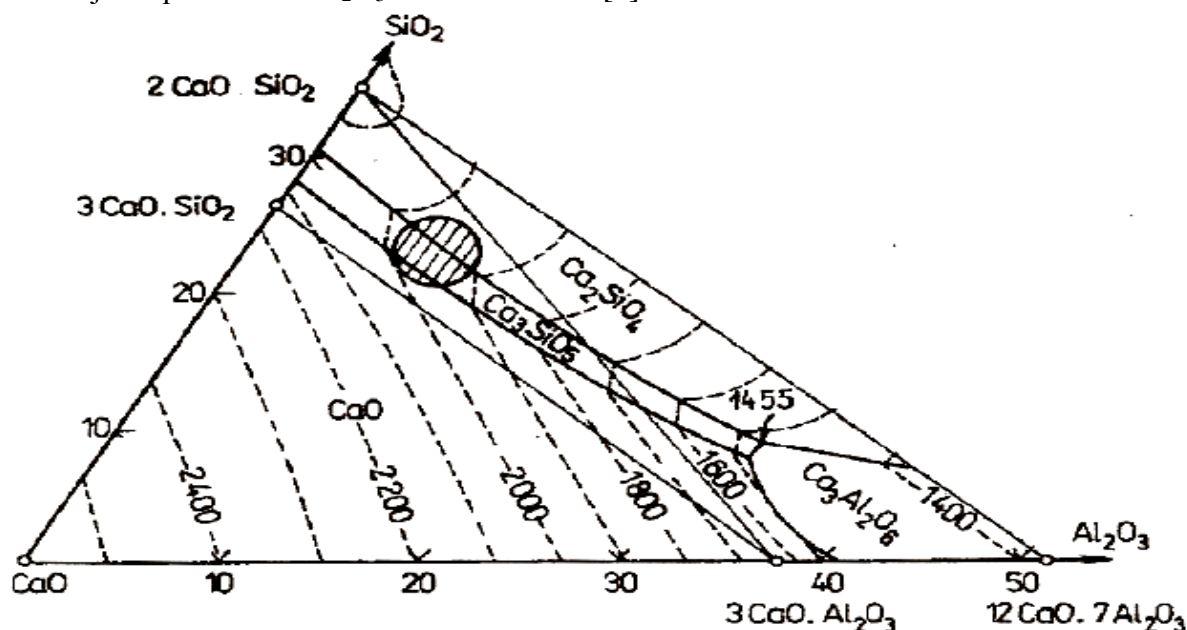
Z hlediska spotřeby energie je výroba cementu vysoce energeticky náročná. Energie tvoří při výrobě cementu 40 % výrobních nákladů (při výrobě vápna až 60 %) [10].



Obrázek 4: Hmotnostní bilance pro výrobu 1 kg cementu suchým procesem [10]

3.1.4 Mineralogické složení slínku

O konečných vlastnostech slínku, a tím i samotného cementu, nerozhoduje přímo složení chemické, ale složení mineralogické. Mineralogické složení lze odvodit z fázového diagramu soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, který je znázorněn na obrázku č.5. Složení portlandského slínku, (označeno na obrázku kroužkem), leží v trojúhelníku vymezeném spojnici bodů o složení C_3S , C_2S a C_3A . V tomto fázovém diagramu se jedná o zjednodušený náhled, protože zde neuvažujeme přítomnost Fe_2O_3 a dalších složek [9].



Obrázek 5: Fázový diagram soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9]

Prakticky bylo dosud nalezeno v portlandském slínku více než 25 minerálů; rozhodující význam pro vlastnosti cementu mají však čtyři základní slínkové minerály, kterými jsou C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Přitom je nutno rozlišovat čisté minerály od technických, jež jsou ve slínku obvykle pozměněny přítomností dalších složek či nečistot v pevném roztoku. Tím se poněkud mění jejich základní vlastnosti jako jsou teploty tání, teploty modifikačních přeměn atd. Tyto technické fáze se označují jako alit, belit a celit (podle Törnebohma) [9].

Alit: Základní fází je vysokoteplotní C_3S , obsahující v pevném roztoku až 4 % C_3A . Kromě toho může obsahovat MgO (až 2,5 %) a menší množství oxidů Fe . I když je C_3S (resp. alit) pod teplotou 1 250 °C nestálý (C_3S se rozkládá na C_2S a CaO), lze jej rychlým ochlazením uchovat jako metastabilní fází, neboť rozkladná reakce nestačí v omezeném čase proběhnout. Přítomnost C_3A v pevném roztoku také stabilizuje vysokoteplotní formu C_3S .

Belit: Základní substancí je β - C_2S , obsahující ve formě pevného roztoku další složky, hlavně Fe_2O_3 . Protože obsah cizích příměsí může být ještě větší než u alitu, nachází se belit podle podmínek vzniku v rozmanitých formách, označovaných I, II, III. Přeměna β - C_2S , resp. α v γ - C_2S je spojena s velkou expanzí (změna objemu 10 %), takže nastává samovolný rozpad strusek a slínek bohatých na C_2S . γ - C_2S modifikace nevykazuje hydraulické vlastnosti, a proto se snažíme této přeměně předejít pomocí rychlého ochlazení. Dále se β -forma stabilizuje přítomností skelné fáze a také účinkem některých oxidů v mřížce pevného roztoku, např. V_2O_5 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 . [9].

Celit: Spojovací hmota zvaná též celit je dvojího druhu; první z nich je tmavě zbarvená a obsahuje železitou sklovinu a nedokonale vyvinuté krystaly, jež se blíží svým složením minerálu C_4AF . Spojovací hmota světlé barvy obsahuje vedle skla s nízkým obsahem oxidu železa krystaly C_3A , popřípadě pevné roztoky této sloučeniny [9].

Jako další fáze vyskytující se ve slínku je volné vápno (CaO), které je zbytkem nezreagovaného CaO ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem C_3S , dále je přítomen MgO a také v malém množství mohou být přítomny minerály C_3S_2 , CS , $C_{12}A_7$ (resp. C_5A_3), C_2F aj. [9]. Přehled o poměrném zastoupení hlavních fází ve slínku je uveden v tabulce č.4.

Tabulka 4: Chemické složení šedého cementu [10]

	IUPAC nomenklatura ¹	CAS číslo	EC číslo	Vzorec mol. Hilova metoda	Mol. hmotnost	Typická koncentrace (%w/w)	Rozmezí koncentrace (%w/w)
Informace o složení - hlavní složky							
A	Trikalcium silikát	12168- 85-3	235-336- 9	3Ca O•SiO ₂	228	65	40 — 80
B	Dikalcium silikát	10034- 77-2	233-107- 8	2CaO•SiO ₂	172	15	10 — 50
C	Trikalcium aluminát	12042- 78-3	234-932- 6	3Ca O•Al ₂ O ₃	270	10	0 — 15
D	Tetrakalcium aluminátferrit	12068- 35-8	235-094- 4	4Ca O•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	486	10	0 — 20
Informace o složení - nečistoty a přísady							
E ²⁾	Oxid vápenatý	1305-78- 8	215-138- 9	CaO		1	0 — 3
F	Oxid hořečnatý	1309-48- 4	215-171- 9	MgO		2	0 — 5
G	Síran draselný	10233- 01-9	233-558- 0	K ₂ SO ₄		1	0 — 2
H	Síran sodný	7757-82- 6	231-820- 9	Na ₂ SO ₄		0.5	0 — 1
Množství nespecifikovaných nečistot:				<1 w/w %			
Celková koncentrace nespecifikovaných nečistot:							
Přísady				Není k dispozici			
¹⁾ Nomenklatura Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii ²⁾ Oxid vápenatý se vyskytuje ve volné formě jako „volné vápno“. CaO je rovněž přítomen jako vázaný ve čtyřech hlavních fázích A-B-C-D Poznámka: Cementy obsahující slínek portlandského cementu mohou při reakci s vodou uvolňovat stopy rozpustného chromu. Opatření, která jsou popsána, aby se předešlo škodlivým dermatologickým účinkům, jsou popsána ve směrnici Komise č. 2005/53/ES ze dne 16. září 2005, kterou se mění směrnice Rady 91/414/EHS za účelem zařazení účinných látek chlorthalonilu, chlortoluronu, cypermethrinu, daminozidu a thiofanát-methylu.							

3.1.5 Hydratace portlandského cementu

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá pevnosti. Tuhnutí a tvrdnutí tedy probíhá za aktivní účasti vody a vytvořené produkty jsou ve vodě nerozpustné a stálé. To jsou charakteristické znaky tzv. hydraulického tuhnutí a tvrdnutí. Tento proces má, jako zpevňování všech anorganických pojiv, dvě stránky: a) chemickou - tj. reakci slínekových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých; b) fyzikální - tj. změnu struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi částicemi nově utvořených látek, resp. k vytvoření souvislé tmelové fáze [9].

Hydratace portlandského cementu probíhá v těchto stádiích:

1) Smíchání s vodou

V průběhu tohoto stadia jsou z různých fází portlandského cementu uvolňovány ionty do roztoku. Proces rozpouštění je poměrně rychlý a hydratace je exotermická. Povrch částic cementu se začíná pokrývat hydratovaným kalcium-silikátem (CSH gel) vytvořeným z Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ a OH^- iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku a ettringitem vytvořeným reakcí iontů Ca^{2+} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, SO_4^{2-} a OH^- pocházejících z intersticiální fáze a z různých forem síranu vápenatého, přimílaného k portlandskému slínku [12, 14].

2) Indukční perioda

Indukční perioda je nazývána také jako dormantní (mrtvá) perioda. Rychle vzrůstající pH a koncentrace Ca^{2+} iontů v záměsové vodě snižují spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla se značně zpomaluje. V průběhu tohoto stadia se utváří malé množství CSH gelu. Pokud je v portlandském cementu správně vyvážen poměr mezi množstvím aluminátových fází a síranových iontů, vznikne také malé množství ettringitu. V průběhu této periody se záměsová voda stane nasyceným roztokem Ca^{2+} iontů, přesto však nedochází k precipitaci portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pravděpodobně díky malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnání s konkurenční tvorbou CSH gelu. Do jisté míry také dochází ke flokulaci zrn [12].

3) Počátek tuhnutí

Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku precipitací portlanditu. Tato precipitace nastává v době, kdy v záměsové vodě nejsou prakticky přítomny žádné $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ anionty. Náhlé snížení koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů opětovně nastartuje rozpouštění všech fází portlandského cementu. Vývoj tepla se zpočátku zrychlí jen mírně, poněvadž precipitace portlanditu je endotermická reakce a část tepla se při ní spotřebuje, později se rychlost vývoje tepla stále zvyšuje. Počátek tuhnutí většinou spadá do této doby zrychlení vývoje tepla, s výjimkou případů tuhnutí z důvodu tvorby jehličkových krystalů ettringitu, případně tvorby sádrovce. Hydratované silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne [12, 14].

4) Tvrdnutí

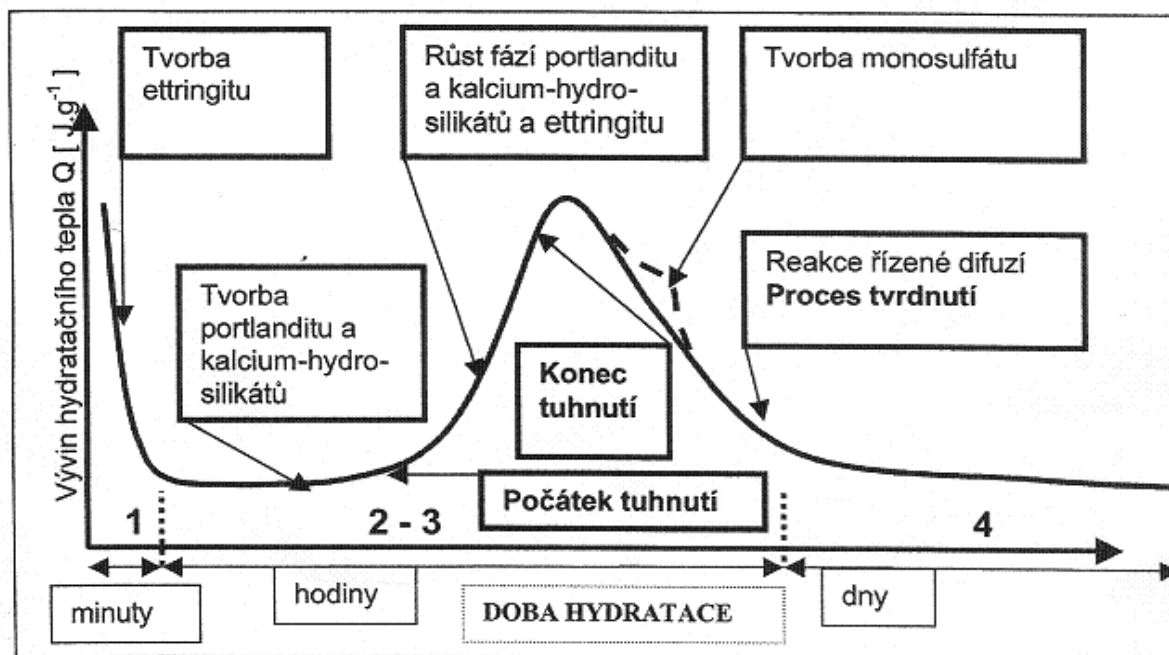
Většina portlandských cementů neobsahuje takové množství síranu vápenatého, které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. V průběhu indukční periody dojde tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. To se stane většinou 9 až 15 hodin po smíchání cementu s vodou. Poté se ettringit stane nestabilní složkou a dojde k jeho rekrytalizaci za vzniku monosulfátu ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$). Díky této reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátových fází. Hydratační produkty vytvořené v průběhu prvních stadií jsou označovány jako „vnější produkt“, protože rostou ze zrn cementu ven do mezer mezi jednotlivými zrny. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého CSH gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalků portlanditu [12, 14].

5) Zpomalení hydratace

V tomto stadiu jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější, a tedy proto molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nehydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difúze molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty, kterou označujeme jako „vnitřní produkt“ [12].

Hydratace portlandského cementu je ukončena buďto ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nehydratovaná fáze (dobře ošetřený beton o vysokém vodním součiniteli), nebo když voda již nemůže proniknout k nehydratovaným částicím (velmi kompaktní systémy), nebo v případě, kdy již není v systému k dispozici volná voda (při velmi nízkém vodním součiniteli) [12].

O průběhu hydratace dobře informuje schématická křivka průběhu vývoje tepla při hydrataci portlandského cementu na obrázku č.6 [15].



Obrázek 6: Znázornění procesu hydratace Portlandského cementu [15]

Teoreticky zkoumané oblasti hydratace, lze využít takovým způsobem, aby měla vliv na zpracování, použití a konečné vlastnosti cementových malt a betonů. Mezi oblasti ovlivňující průběh hydratace a konečné vlastnosti cementových malt a betonů patří:

- 1) definování způsobů ovládání rychlosti reakce a tedy potom rychlost tvrdnutí a uvolňování tepla.
- 2) hledání způsobů kontroly a sledování mikrostruktury a distribuci produktů v čase [16].

Poznámka:

Hydratací portlandského cementu mohou vznikat produkty, které označujeme jako pasty, malty nebo beton. Přiřazení těchto pojmů je na základě použitých příměsí a kameniva [17].

Cementová pasta = cement + voda + (reaktivní příměsi)

Cementová malta = cementová pasta + jemné kamenivo (nebo jiná reaktivní příměs ve větším množství, která úplně nezreaguje a tvoří tedy plnivo, např. popílek)

Beton = cementová malta + hrubé kamenivo

3.2 Cementové materiály

Od starověku je dobře známo, že některé přírodní materiály reagující s vápnem dávají hydraulické pojivo, tzn. pojivo, které může tuhnout pod vodou. Féničané, Řekové a později Římané používali určitý vulkanický popel, který našli ve Středozeří a míchali ho s vápnem. Příčinou tuhnutí byla reakce amorfního křemene s vápnem. Čím více amorfního křemene popely obsahovaly, tím byly reaktivnější. Nejlepší římské vulkanické popely byly extrahovány v oblasti moderního města Puzzoli v Neapolském zálivu. Tyto přírodní produkty jsou nyní označovány jako pucolány [18].

Je nutné zdůraznit, že pouze sklovité vulkanické popely budou reagovat s vápnem, krystalické jsou nereaktivní.

Definice doplňkových cementových materiálů, které mohou být smíchány s portlandským cementem.

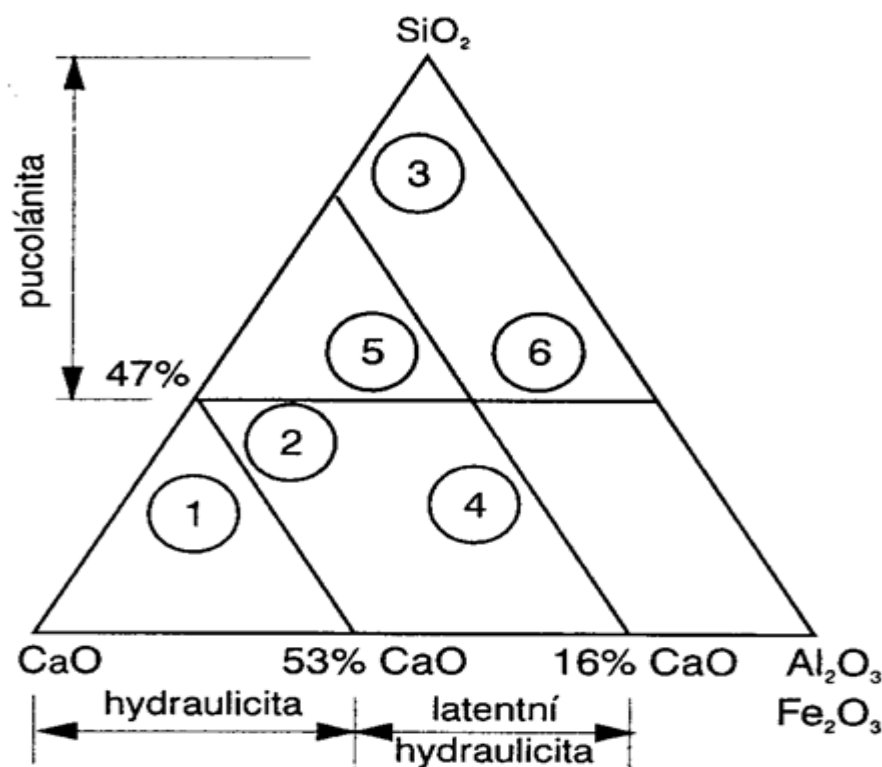
Vysokopecní struska: nekovový produkt, obsahující křemičitany a hlinitokřemičitany vápenaté a další, tvoří se rychlým ochlazením taveniny strusky, vznikající během výroby železa ve vysoké peci.

Popílek: jemný zbytek spalování mletého nebo práškového uhlí, který je transportován z topeniště kotle do kouřových plynů.

Křemičitý úlet: velmi jemný, nekrystalický křemen, který je vedlejším produktem při výrobě křemíku a jeho sloučenin v elektrické peci.

Pucolány: křemičitý nebo hlinitokřemičitý materiál, který sám o sobě má malé nebo vůbec žádné cementové vlastnosti, ale v případě vlhkosti, chemicky reaguje s hydroxidem vápenatým při normální teplotě za vzniku sloučenin mající cementové vlastnosti [18, 19].

Obrázek č.7 zobrazující pozici hydraulických a pucolánových látek v ternárním diagramu.



Obrázek 7: Pozice hydraulických a pucolánových látek v ternárním diagramu

CaO - SiO₂ - Al₂O₃ (Fe₂O₃) [20]

1 – portlandské cementy, 2 – vysokopecní struska, 3 – křemičité úlety,
4 – popílkys bohaté na CaO, 5 – popílkys bohaté na SiO₂, 6 – pucolánové popílkys (Rankin)

Pojmy:

Hydraulicita (hydraulická aktivita) = schopnost hydraulického materiálu reagovat s vodou za normální nebo mírně zvýšené teploty za vzniku hydrátů, které způsobují tuhnutí a tvrdnutí.

Latentní hydraulicita = materiál který, pokud je semlet na prášek, reaguje v přítomnosti malého množství vhodného aktivátoru (alkalický) při normální nebo mírně zvýšené teplotě za vzniku hydrátů způsobující tuhnutí a tvrdnutí.

Pucolánita = schopnost materiálu vstupovat s vodou, a hydroxidem sodným do pucolánové reakce.

Podmínkou chemické reakce je alkalické prostředí vytvářené v roztoku i jinými chemickými sloučeninami, které nazýváme budiče hydraulicity [13, 20].

3.3 Popílek

Popílek dle normy ČSN EN 206-1 pro betonové výrobky je produkt spalování práškového antracitu, černého či hnědého uhlí a je zachycován v elektrostatických nebo mechanických odlučovačích z plynů topenišť jako velmi jemný zrnitý prášek. Popílek je ve své podstatě odpad a jako každý odpad může vykazovat proměnlivé chemické, mineralogické i granulometrické složení podle druhu spalování uhlí, lokality (typ kotlů a technické řešení spalování) a způsobu odlučování. Popílek z černého uhlí (Dětmarovice) má obvykle menší variabilitu vlastností a je tedy kvalitativně vhodnější příměsí do betonu než popílek z hnědého uhlí (v ČR asi 80 % popílků). V tabulce č.5 jsou seřazeny charakteristické požadavky na popílek ve smyslu použití jako příměsí druhu II, dle ČSN EN 450. Rovněž jsou uvedena hlavní kritéria pro použití popílkys jako fileru – příměsí druhu I podle prEN 12620 [21].

Tabulka 5: Normy pro popílek [21]

Vlastnost dle způsobu užití popílku	jednotka	pucolánová příměs druhu II ČSN EN 450	filer jako kamenivo příměs druhu I prEN 12620	pro výrobu popílkových směsí ČSN 72 2072-3
Ztráta zřiháním	% hm.	max. 5,0 ¹⁾	-	max. 8,0
Obsah SO ₃	% hm.	max. 3,0	max 0,8	max. 3,0
Obsah celkové síry	% hm.	-	1,0	-
Obsah chloridů v přep. na Cl ⁻	% hm.	max. 0,10	0,03/0,06/0,15 ⁴⁾	max. 0,1
Obsah volného CaO	% hm.	max. 1,0 ²⁾	-	-
Obsah celkového CaO	% hm.	-	-	max. 2,5
Jemnost, zb. na sítě 0,045 mm	% hm.	max. 40 ³⁾	-	-
Sítový rozbor, zbytek na sítě: ● 1 mm ● 0,2 mm ● 0,063 mm	%	-	-	10-30 ⁷⁾ 35-60 5-25
Sítový rozbor, propad na sítě: ● 2 mm ● 0,125 mm ● 0,063 mm	%	-	100 85-100 70-100	-
Obsah aktivního SiO ₂	% hm.	min. 25	-	-
Obsah SiO ₂	% hm.	-	-	min. 40 ⁷⁾
Obsah Fe ₂ O ₃	% hm.	-	-	7,0
Obsah alkálií, přep. na Na ₂ O	% hm.	-	-	1,5 ⁷⁾
Objemová stálost (roztážnost)	mm	max. 10 ³⁾	-	vyhovuje
Index účín. po 28 (90) dnech	%	min. 75 popř. 85	-	-
Měrná hmotnost (tolerance)	kg.m ⁻³	max. ± 150 ⁴⁾	-	min. 2.000 ⁷⁾
Měrný povrch	m ² .kg ⁻¹	-	-	300 ⁷⁾
Zkrácení počátku tuhnutí	minuta	-	-	max. o 15 ⁷⁾
Prodloužení doby tuhnutí	minuta	-	-	max. o 240 ⁷⁾
Hmotnostní aktivita Ra226	Bq.kg ⁻¹	max. 200 ⁵⁾	-	max. 200 ⁶⁾

Vysvětlivky k tabulce z odkazů a poznámek uvedených norem:
1) Na národní úrovni je dovoleno používat popílek se ztrátou zřiháním až do 7 % hmotnosti.
2) Popílek s obsahem volného oxidu vápenatého více než 1,0 % hmotnosti, ale méně než 2,5 % hmotnosti, je přijatelný za předpokladu, že vyhoví požadavkům na objemovou stálost.
3) Jemnost mletí popílku nesmí kolísat o více než ±10 % z průměrné hodnoty, která je stanovena za předem dané časové období výrobcem.
4) Tolerance od průměrné hodnoty uváděné výrobcem.
5) Limit hodnoty stanoven Vyhláškou SÚJB č. 184/1997 Sb.
6) Maximální hodnoty pro předpjatý, železový a prostý beton vodou rozpustných Cl⁻ k hmotnosti celkového kameniva.
7) Směrná hodnota podle ČSN 72 2072-3.

3.3.1 Klasifikace popílků

Rozdíly ve složení popílků mohou být základem jejich klasifikace:

Podle ČSN EN 197 – 1 [7] se popílek rozděluje na křemičitý (V) a vápenatý (W). Křemičitý popílek (V) je jemný prášek převážně složený z kulových částic s pucolánovými vlastnostmi. Obsahuje zejména aktivní SiO₂ a Al₂O₃. Ve zbytku je pak obsažen oxid železitý, a jiné sloučeniny. Obsah aktivního oxidu vápenatého musí být nižší než 10 % hmotnosti, přičemž obsah volného oxidu vápenatého nesmí být vyšší než 1 % hmotnosti. Obsah aktivního oxidu křemičitého musí být vyšší než 25 % hmotnosti. Vápenatý popílek (W) je jemný prášek, který má hydraulické a/nebo pucolánové vlastnosti. Obsahuje především aktivní oxid vápenatý, aktivní oxid křemičitý a oxid hlinitý. Ve zbytku je pak opět obsažen oxid železitý a jiné sloučeniny. Obsah aktivního oxidu vápenatého nesmí být menší než 10 % hmotnosti. Vápenatý popílek obsahující aktivní oxid vápenatý mezi 10 % a 15 % hmotnosti musí obsahovat zároveň nejméně 25 % hmotnosti aktivního oxidu křemičitého.

Podle americké klasifikace ASTM C 618-89 (2003) (American Society for Testing and Materials) jsou popílků rozděleny dle chemického složení do dvou skupin, popílků typu C (vápenaté) a popílků typu F (křemičité). Popílků třídy F vznikají spalováním antracitu, černého uhlí nebo extraktů. Jsou poměrně bohaté na SiO₂ a Al₂O₃, (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) > 70 %, a obsahují málo CaO a MgO. Popílků třídy C vznikají spalováním z hnědého uhlí nebo lignitu. Obsahují méně SiO₂ a Al₂O₃ než třída F, 70 % > (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) > 50 %, ale větší množství CaO, přítomného ve formě volného vápna [12, 23, 24].

Popílek z černého uhlí (typu F) má menší variabilitu vlastností, vykazuje vysokou pucolánovou aktivitu, protože obsahuje velké množství amorfního SiO_2 a je tedy vhodnější přiměsí do betonu, než popílek z hnědého uhlí (typu C). Ačkoliv v ČR je 80 % popílků z hnědého uhlí a popílek z černého uhlí je produkován jen v Dětmovicích, vápenatý popílek (typu C) se v ČR prakticky nevyskytuje [20].

Ve Francii jsou popílký rozděleny do tří skupin: siliko-aluminátová skupina, která odpovídá hlavně třídě F podle ASTM, siliko-kalcitová skupina, která většinou odpovídá třídě C, a sulfo-kalcitová skupina, která se vyznačuje vysokým výskytem obsahu síry a vápníku [10].

V práci [25] byla navržena následující klasifikace:

křemičitanový popílek ($\text{SiO}_2 > 40 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$, $\text{CaO} < 10 \%$, $\text{SO}_3 < 4 \%$),

aluminátový popílek ($\text{SiO}_2 > 40 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30 \%$, $\text{CaO} < 10 \%$, $\text{SO}_3 < 3 \%$),

vápenatý popílek ($\text{SiO}_2 > 30 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$, $\text{CaO} > 10 \%$, $\text{SO}_3 > 3 \%$).

Dalším možným dělením popílků je na základě procesu spalování. Popílký dělíme do dvou skupin, na popílký pocházející z vysokoteplotního a na popílký z fluidního spalování.

3.3.2 Vysokoteplotní popílek

Vysokoteplotní popílký vznikají spalováním uhlí při teplotách mezi 1200 a 1700 °C v práškovém ohništi. Toto spalování vyžaduje následné odsiřování spalin, které se provádí vápnem nebo vápencem a produktem je nejčastěji dihydrát síranu vápenatého (sádrovec) [26].

Obsahuje-li uhlí karbonáty, pak se při klasickém spalování vytváří oxid vápenatý a jeho reakcí s oxidem siřičitým vzniká síran vápenatý, který se při teplotách nad 1100°C rozkládá na oxid vápenatý, oxid siřičitý a kyslík. Vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde oxid vápenatý málo reaktivní. Jedná se o tzv. mrtvě pálené vápno, jehož obsah v klasických popílcích není žádoucí pro aplikace ve stavebnictví, protože dochází ke zpožděné hydrataci, která může být důvodem objemové nestability kompozitů vyrobených z těchto popílků [27].

Vznik vysokoteplotního popílku z práškových ohnišť (obrázek č.8) lze rozdělit do tří fází,

1. natavování minerálních složek dispergovaných v uhlí
2. aglomerace roztavených popelovin s postupem výpalu
3. vznik popílku



Obrázek 8: Vznik popílků v práškových ohništích [28]

Zrna popílku vzniklá utuhnutím taveniny, obsahují amorfni SiO_2 a krystalickou fázi, kterou tvoří mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), křemen (SiO_2), minerály železa, zbytky nespáleného uhlí a další. Zrna vzniklá tímto vysokoteplotním spalováním tuhých paliv, jsou složeny převážně z malých kulovitých zrn o velikosti 0,001 až 0,1 mm, měrný povrch se pohybuje okolo $300 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Kulovitá zrna v závislosti na teplotním režimu spalování mohou být dutá tzv. cenosféry nebo mohou být vyplněné cenosférami menších rozměrů tzv. plerosféry, popřípadě to mohou

být plné sférické částice. Plné sférické částice obsahují většinou prvky Fe nebo Si, jejichž výskyt je spíše ojedinělý.

Barva popílků je šedá až po černou podle toho, je-li v uhlí obsažena břidlice (světlá) nebo pyrit (tmavá) [29].

Popílek pro stavební účely musí splňovat ještě další kritéria, podle toho, pro kterou technologii se má využívat. Například popílek, který se používá jako příměs do betonu může mít ztrátu žíháním max. 8 % celkový obsah síry max. 3 % z toho sulfidické síry (S^{2-}) max. 0,4 %, aktivitu ^{226}Ra max. 200 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21, 29].

3.3.3 Fluidní popílek

Fluidní spalování je technologie, jejímž principem je spalování paliva spolu se sorbentem, který se přidává do spalovacího prostoru podle obsahu síry v uhlí. K tomuto účelu se používá např. mletý vápenec, který je důvodem vyššího obsahu CaO v tomto popílku. Spalování probíhá při teplotě asi 850 °C [26].

Fluidní spalování může být modifikováno do několika systémů: AFBC – fluidní spalování při atmosférickém tlaku, PFBC – fluidní spalování při zvýšeném tlaku a CFBC – cirkulační fluidní spalování [30].

Popílků z fluidního spalování lze ještě dělit na ložový a filtrový (úletový). Hrubý ložový popel, je podíl popelu, který při spalování propadá roštem pod fluidním prstencem. Částice mají vyšší hmotnost a jsou větší. Chemické i fázové složení ložového popelu je přímým nositelem neobyčejně dobrých hydraulických vlastností tohoto materiálu, a to zejména díky vysokému obsahu měkce páleného vápna a anhydritu. Díky těmto, ale i ostatním složkám ložového popelu, tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání se samotnou vodou. Filtrový popílek je tvořen malými lehkými částicemi, které jsou při procesu spalování unášeny se spaliny do komínové části, kde jsou na elektrických odlučovačích oddělovány od plynných spalin [28, 31].

Fluidní popílků jsou charakteristické vyšším obsahem Ca , který je přidáván do spalovacího procesu, jak už bylo zmíněno, ve formě vápence kvůli odsíření. Krystalickou fází tvoří následující mineralogické novotvary [popílků]: anhydrit CaSO_4 , portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sádrovec $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kalcit CaCO_3 , křemen SiO_2 a další.

Fluidní popílek z černého i hnědého uhlí má morfologii původního uhelného zrna, jen zřídka se vyskytují částice, které mají zaoblený tvar [28].

3.3.4 Srovnání vysokoteplotních a fluidních popílků

Fluidní spalování je daleko účinnější než vysokoteplotní a proto je trendem na tato spalování přecházet. Avšak tímto přechodem nastává problém pro použití fluidního popílku do betonu, protože mezi klasickým v betonářské praxi dosud používaným popílkem a nově produkovaným fluidním popelem a popílkem jsou rozdíly nejen v chemickém, ale i v mineralogickém složení. Zásadní neshody mezi oběma typy jsou především ve vyšším podílu oxidu sírového SO_3 v hodnotách až 20 hm.%, volného vysoce reaktivního CaO až 15 hm.% a překvapivě někdy i vyšší ztráty žíháním až 15 hm.% u typu popílku z fluidního spalování. Zatímco tradiční vysokoteplotní elektrárenský popílek vykazuje zpravidla pouze pucolánovou aktivitu, fluidní a teplárenské popílků a popely tuhnou a tvrdnou nedefinovatelně již při pouhém smíchání s vodou bez jakýchkoli dalších příměsí a přísad. Na pojivých vlastnostech fluidního popelu a popílku se podílí zejména přítomný anhydrit

(až 20 hm.%) a volné vápno, které je při dané teplotě měkce pálené a tudíž, jak již bylo uvedeno, je velmi reaktivní.

Fluidní popel a popílek s uvedenými podstatnými rozdíly od běžného elektrárenského popílku nelze hodnotit podle ČSN EN 450, neboť nevyhovují již zásadní definici a charakteristice vzniku popílku určeného do betonu a současně nesplňují většinu předepsaných technických kritérií. Využití tohoto fluidního popelu a popílku pro výrobu betonu podle ČSN EN 206-1 není proto přípustné [21].

3.3.5 Pucolány

Pucolán lze dle [32] definovat jako křemičitý nebo hlinito-křemičitý materiál, který sám o sobě má malé nebo žádné pojivové vlastnosti, ale pokud je v jemně mleté formě za přítomnosti vlhkosti, reaguje s hydroxidem vápenatým při běžných teplotách za tvorby sloučenin s významnými pojivými vlastnostmi. Příměsi v podobě pucolánu jsou tedy pucolánově aktivní a uskutečňují pucolánovou reakci. Na tomto principu Římané rozvinuli inovativní technologii staveb, kde základem staveb byla směs vápna a pucolánů [23, 29].

Podle původu vzniku dělíme pucolány na přírodní a technogenní.

3.3.5.1 Přírodní pucolány

Přírodní pucolány jsou buď původu vulkanického (tufy) nebo sedimentárního (tufity, křemelina). Původním pucolánovým materiálem, od něhož dostaly materiály podobného charakteru název, byly vyvřeliny, které se nacházely v blízkosti sopky Vesuv u města Puzzuoli. Dnes se využívá v Německu a ve Francii zejména rýnský tras. Pucolánové vlastnosti se projevují také u materiálů, které se sice nevyskytují v sypké formě, ale obsahují reaktivní látky. Takové materiály je potřeba nejdříve převést do jemně mleté formy. Přírodní pucolány obsahují převážně SiO_2 v amorfnní formě. Větší či menší pucolánovou aktivitu vykazují mnoho přírodních materiálů, které obsahují vedle amorfnního SiO_2 také reaktivní formy Al_2O_3 a některé hlinitokřemičitany. Vhodnými pucolánově aktivními látkami jsou například opály, slídy, čediče, zeolity apod. Jejich reakce s hydroxidem vápenatým závisí také na chemickém a mineralogickém složení, fyzikálním stavu a velikosti zrn [14, 29].

3.3.5.2 Technogenní pucolány

Technogenní pucolány jsou cíleně připravovány pálením jílových surovin montmorillonitického nebo kaolinitického typu, které jsou následně jemně mlety. Nejčastěji se používá kaolín. Pálením při 600 °C přechází na silně porézní amorfnní metakaolín $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Pucolánovou aktivitu vykazují zbytky po spalování přírodních organických látek – popely, které obsahují reaktivní formy oxidu křemičitého a hlinitého.

Historicky se používal kostní popel, popely ze slámy nebo výhonků vinné révy, např. pšeničná sláma obsahuje až 70 % amorfnního SiO_2 . Z pucolánových materiálů se ve stavebnictví pro řadu aplikací nejčastěji využívá elektrárenský popílek, vysokopecní granulované strusky apod. [29].

3.3.5.3 Pucolánová reakce

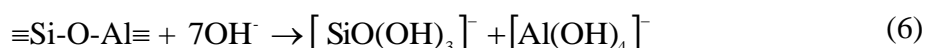
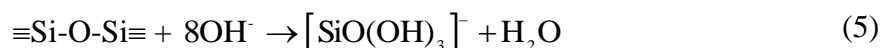
Je zde třeba rozlišit pojmy pucolánová reakce a pucolánová aktivita. Pucolánová aktivita je schopnost látek reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým, za

vzniku hydratačních produktů. Pucolánová reakce je reakce pucolánu s hydroxidem vápenatým a vodou, při které vznikají obdobné produkty jako jsou hydratační produkty portlandského cementu, CSH – gel a hexagonální hlinitany C_4AH_{13} .

Pucolány, které jsou složeny převážně z amorfního SiO_2 , reagují s hydroxidem vápenatým v přítomnosti vody za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, převážně amorfního charakteru, tzv. CSH gelů. Pucolánová reakce probíhá ve směsi hydroxidu vápenatého, pucolánu a dostatečného množství vody. Hydroxid vápenatý je silný hydroxid, který je ve vodném prostředí zcela disociován na ionty:



Vyazuje u nasyceného roztoku při teplotě 25 °C hodnotu $pH=12,45$. Tato vysoká koncentrace OH^- iontů způsobuje rozštěpení vazeb SiO_2 v křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů.

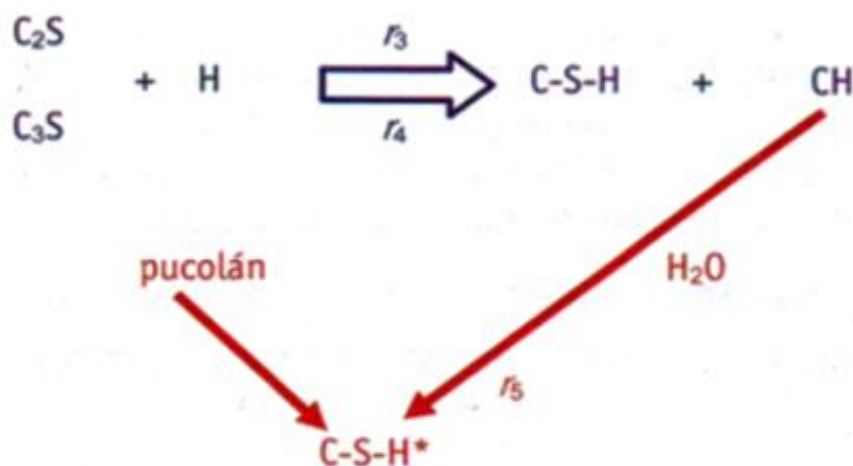


Při kontaktu vzniklých křemičitanových a hlinitanových iontů s Ca^{2+} ionty dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů typu CSH gelů a hlinitanů vápenatých. Křemičitanové složky se rozpouštějí rychleji než hlinitanové a pro tvorbu hlinitanů vápenatých je třeba vyšší koncentrace Ca^{2+} iontů. Na částech pucolánu se srážejí nejprve CSH gely a na jejich povrchu hlinitany vápenaté ve formě hexagonálních lístků C_4AH_{13} [33].

Podobné výsledky jsou dosahovány reakcí zeolitických sloučenin s hydroxidem vápenatým. Další produkty pucolánové reakce mohou být rovněž C_3AH_6 , $C_3AS_2H_2$, $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ a C_2ASH_8 [34].

Pucolány neobsahují žádné nebo jen velmi malé množství oxidu vápenatého. Tím se liší od latentně hydraulických příměsí, které vápenaté sloučeniny obsahují [29].

U cementů s příměsí pucolánu obsahující amorfni SiO_2 probíhají reakce za tvorby sekundární CSH* gelu. Vznik sekundárního CSH* gelu je uveden na obrázku č.9. Jak je zde uvedeno jedná se o reakci porlanditu vznikajícího hydratací cementu, spolu s amorfni SiO_2 za přítomnosti vody [23].



Obrázek 9: Vznik sekundárního CSH* gelu reakcí pucolánu, volného vápna a vody [23]

Pucolánová aktivita nám říká, jak rychle dochází k pucolánové reakci (tedy reakci mezi složkami pucolán, volného vápna a voda). Pucolánová aktivita zahrnuje dva parametry, a to maximální množství vápna, které může s pucolánem reagovat, a jaká je rychlost této reakce. Heterogenita pucolánu stejně jako komplexní jevy během hydratace, nedovolují definovat model pucolánové „aktivity“, je pouze možno identifikovat obecné trendy.

Existuje obecná shoda, že celkové množství zreagovaného vápna s pucolánem vždy závisí na následujícím [14].

1. původ a aktivita fáze
2. její množství v pucolánu
3. obsah SiO_2
4. poměr vápno/pucolán ve směsi
5. délka ošetřování
6. specifickém povrchu (BET) pucolánu
7. poměr voda/pevná látka ve směsi
8. teplota

Zkoušky pucolánové aktivity lze dělit na metody:

Přímé: tyto metody pozorují přítomnost Ca(OH)_2 a jeho následné snižování v čase během postupu pucolánové reakce. Používají se metody jako je X-ray difrakce (XRD), termo-gravimetrické analýzy (TGA) nebo klasické titrace (Fratiniho test, metoda sycení vápnem, Chapellův test).

Fratiniho test je běžně používaná metoda zahrnující chemickou titraci, která určuje koncentraci rozpuštěných Ca^{2+} a OH^- v roztoku obsahující CEM I a testovaný pucolán.

Další metoda sycení vápnem je zjednodušená metoda Fratiho testu, ke kterém je pucolán smíchán s nasyceným roztokem hydroxidu vápenatého namísto CEM I a vody. Množství vázaného vápna pucolánem se určí měřením zbytkového vápníku [35].

Velmi často užívanou metodou je dle Chapella, kde se stanovuje zbytkové CaO po reakci s minerální příměsí a to pomocí titrace. Výsledky jsou vyjádřeny jako množství CaO, které je rovno rozdílu před titrací s hmotností CaO získaného po titraci [36].

Nepřímé metody: měří fyzikálních vlastností testovaného vzorku, které indikují pucolánovou aktivitu. Tyto měření zahrnují vlastnosti jako je pevnost v tlaku, elektrická vodivost, vývin tepla při kalorimetrickým metodách. Výsledky z těchto nepřímých měření pucolánové aktivity se potvrzují metodami přímými [35].

3.4 Popílek a jeho použití do betonu

Pozitivní zkušenosti s používáním popílků do betonu:

1. Popílek ve formě fileru optimalizuje křivku zrnitosti kameniva, zvyšuje podíl jemných částic pro dobrou čerpatelnost čerstvého betonu, zlepšuje zpracovatelnost a soudržnost čerstvého betonu, zmenšuje náchylnost na rozmišení čerstvého betonu při dopravě a zpracování.
2. Příměs popílku při betonáži masivních betonových konstrukcí příznivě ovlivňuje proces tuhnutí a tvrdnutí včetně vývoje hydratačního tepla a zvyšuje odolnost betonu v chemicky agresivním prostředí.
3. Popílek nezhoršuje mrazuvzdornost ztvrdlého betonu a omezuje proces reversibilního smršťování betonu.

4. Popílek příznivě ovlivňuje hutnost cementového tmelu a těsnost povrchových vrstev ztvrdlého betonu proti působení tlakové vody, zpomaluje proces karbonatace povrchu ztvrdlého betonu.

Negativní zkušenosti a rizika při použití nevhodné kvality nebo vyšší dávky popílku do betonu

1. Vysoký obsah oxidu vápenatého CaO v popílku způsobuje objemové změny čerstvého a tuhacího betonu, způsobuje vnitřní napětí s rozvojem trhlin v cementovém tmelu, snižuje pevnost ztvrdlého betonu zejména v tahu za ohybu, případně může způsobit destrukci struktury. Vysoký obsah oxidu sírového SO_3 (celkové síry) v popílku způsobuje korozi ztvrdlého betonu a jeho objemové změny.
2. Vysoký podíl spalitelných látek, především obsahu neshořelého zbytkového uhlíku v popílku ovlivňuje obsah vzduchu v provzdušněném čerstvém betonu, narušuje proces tuhnutí a tvrdnutí čerstvého betonu, snižuje trvanlivosti betonu, např. způsobuje odlupování povrchu ztvrdlého betonu.
3. Vysoký obsah chloridů v popílku může ovlivnit jeho celkové množství v betonu s rizikem koroze uložené výztužné oceli. Používat popílek není vhodné při betonáži za nízkých teplot.
4. Nepřiměřeně vysoká dávka popílku ovlivňuje obsah skutečně potřebné záměsové vody, mění reologické vlastnosti čerstvého betonu, obvykle způsobuje tzv. bleeding – odlučování vody na povrchu uloženého betonu s rizikem následného snížení trvanlivosti ztvrdlého betonu (odolnosti vodě a rozmrazovacím prostředkům, cyklům mrazu), zvyšuje propustnost struktury betonu při působení tlakové vody [21].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité suroviny

Pro přípravu cementových malt byly použity elektrárenské popílky jako sekundární suroviny vznikající během procesu spalování uhlí. Byly použity dva vysokoteplotní a dva fluidní popílky. Všechny tyto popílky pochází z koncernu ČEZ.

PORTLANDSKÝ CEMENT (PC):CEM I 52,5 N Mokrá

DESTILOVANÁ VODA

MINERÁLNÍ PŘÍMĚSI

- **Popílek z vysokoteplotního spalování:** Průněřov I
Tušimice II
- **Popílek z fluidního spalování:** Poříčí filtr K7
Poříčí lože K7

4.1.1 Přístroje a zařízení

- Rentgenový fluorescenční spektrometr: XENOMETRICS EX-6600 SSD
- Rentgenový difraktometr: EMPYREAN PANanalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D}
- Skenovací elektronový mikroskop: ZEISS EVO LS10
- Laserový analyzátor velikosti částic: SYMPATEC HELOS KR
- Hydraulický lis pro mechanické testování: BETONSYSTEM DESTTEST 3310
- Isoperibolický kalorimetr

4.2 Popis použitých metod

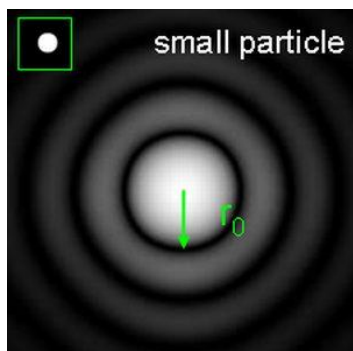
4.2.1 Laserová analýza velikosti částic

Laserová analýza velikosti částic slouží k měření velikosti částic práškových vzorků v rozmezí od 0,1 do 3 000 μm . Tato metoda umožňuje měření a srovnání výsledků suchého a mokrého způsobu měření, s širokou možností prezentace výsledků (diferenciální a integrální distribuční funkce, D_{50} , zastoupení částic v libovolných velikostních intervalech, zbytek na „sítech“)[37].

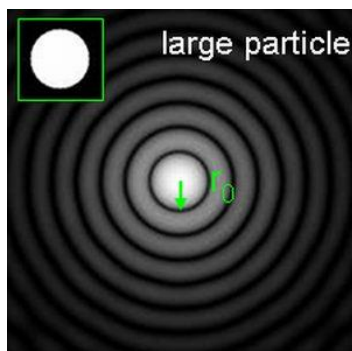
Laserová difrakce je ensemblová metoda, tzn., že velký počet částic je osvětlen současně a difrakční obraz snímáný fotodetektorem představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Koncentrace částic ať práškových či v suspenzi musí být dostatečně nízká, aby nedošlo k překryvu částic a k zabránění mnohonásobnému rozptylu. Na druhé straně, koncentrace musí být dostatečně vysoká k docílení přijatelného poměru signálu k šumu [38].

Princip určení velikosti částic na základě laserové difrakce je znázorněn na obrázcích č.10, 11 a 12 [39]. Vlivem přítomných částic, které jsou analyzovány, dochází k ohybu (difrakci) laserového paprsku pod úhlem, který je nepřímo úměrný jejich velikosti. Se zmenšující se

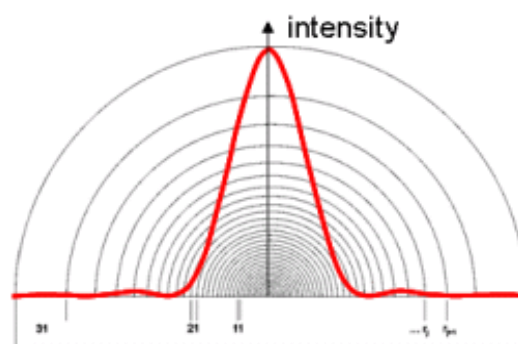
velikostí částice, vzrůstá difrakční úhel logaritmicky, zatímco intenzita záření klesá v závislosti na objemu částice. Velké částice tedy způsobují ohyb laserového paprsku pod malým úhlem, a proto paprsek dopadající na detektor má velkou intenzitu, zatímco malé částice způsobují difrakci laserového paprsku pod velkým úhlem, ale paprsek dopadající na detektor má nízkou intenzitu. Naměřený průběh difrakce laserového paprsku je následně použit k výpočtu distribuce velikosti částí [40].



Obrázek 10: Vzor difrakce pro malou částici [39]



Obrázek 11: Vzor difrakce pro velkou částici [39]



Obrázek 12: Intenzita distribuce malých částic detekovaných polokruhovým fotodetektorem [39]



Obrázek 13: Laserový analyzátor částic [37]

4.2.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je metoda sloužící ke kvalitativní a kvantitativní elementární analýze prvků. Tato metoda je určena na měření pevných práškových či kompaktních vzorků s cílem stanovení prvků v rozsahu Al - U na vzduchu. Při použití vakua je možno identifikovat až Be. Užití této metody je univerzální, od metalurgie a strojírenství, přes medicínu až po kontrolu životního prostředí [41].

Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem. Při této interakci dochází k vyražení elektronu z vnitřních slupek zkoumané látky. Následně dojde k přesunu elektronu z vyšších energetických hladin a vyzáření sekundárního rentgenového záření, které je charakteristické pro všechny prvky. Toto záření je poté detekováno na detektoru.

Fluorescenční spektrometry dělíme na dva základní typy - vlnově dispersní a energiově dispersní. Zatímco u vlnově dispersních spektrometrů dochází k separaci rentgenového záření na krystalu na základě různých vlnových délek, u energiově disperzních spektrometrů dochází k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního rentgenového záření [42].



Obrázek 14: Rentgenový fluorescenční spektrometr [37]

4.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda sloužící k identifikaci krystalických látek a jejich fází. Pokud nejsou materiály tvořeny pouze krystalickými složkami, může být stanovení v některých případech obtížné.

Rentgenová difrakční analýza vychází ze spojení dvou principů: krystalografického uspořádání látek a interakce rentgenového záření s částicemi tvořícími krystalovou mřížku látek. Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka.

Při otáčení monokrystalu by záření difraktované od určité soustavy rovin d_{hkl} vytvořilo difrakční kužel o vrcholovém úhlu 4θ , ale místo otáčení jedním krystalem je možné použít velmi jemně rozpráskovaný vzorek umístěný v kapiláře. Ve velkém množství malých krystalků se budou vyskytovat všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Ve směrech kde je splněna Braggova podmínka dojde k difrakci záření [43].

Braggova podmínka:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (7)$$

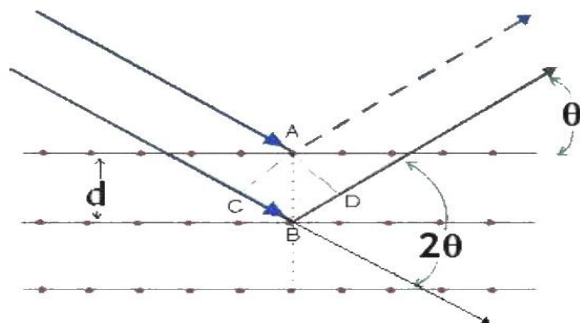
kde:

λ - vlnová délka rentgenového záření

n - celé číslo

d_{hkl} - vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu

θ - úhel difrakce rentgenového záření



Obrázek 15: Ilustrace interferenčního rozptylu na krystalografických rovinách [44]



Obrázek 16: Rentgenový difraktometr [37]

4.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je metoda sloužící k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. SEM lze do jisté míry považovat za analogii světelné mikroskopie v dopadajícím světle. Na rozdíl od světelné mikroskopie je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu odražených nebo sekundárních elektronů. Díky tomuto je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Velkou předností SEM v porovnání se světelnou mikroskopií je hloubka ostrosti, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií ze SEM nalézt jistý trojrozměrný aspekt.

Předností skenovacích elektronových mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších. Například rentgenové záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku a jsou uvedeny na obrázku č.17. Při jejich detekci, která je prováděna pomocí energio-disperzního analyzátoru, je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. V literatuře se kromě názvu skenovací používá také označení rastrovací nebo český název řádkovací elektronový mikroskop, který naznačuje, že při práci mikroskopu se primární svazek pohybuje po určité ploše preparátu [45].

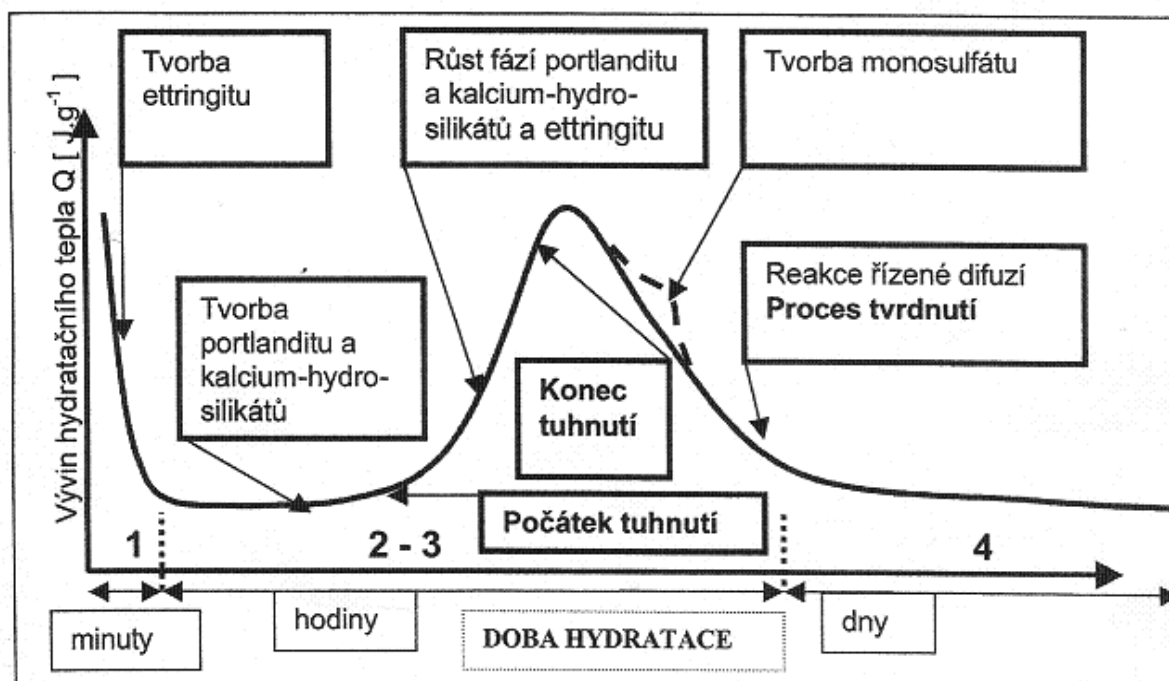


Obrázek 17: Signály vzniklé interakcí primárních elektronů s preparátem [46]

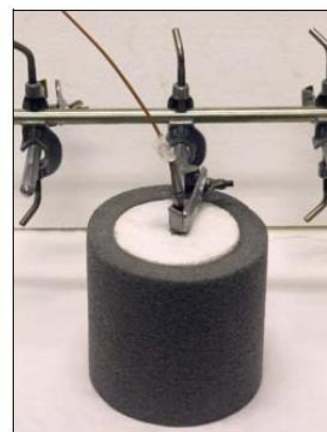
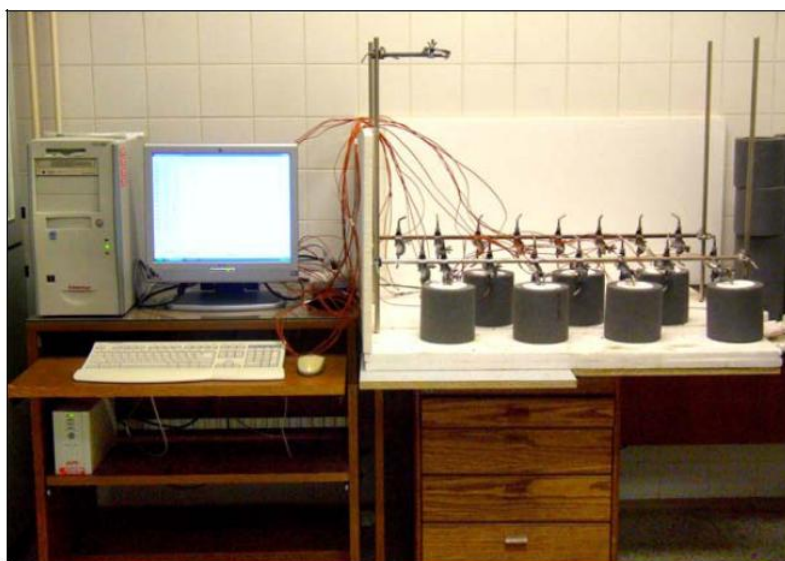
4.2.5 Isoperibolická kalorimetrie

Kalorimetr umožňuje sledovat teplotní změny při probíhajících chemických reakcích v roztocích, pastách nebo směsích v závislosti na čase. Je využíván ke sledování průběhu hydratace cementu a jiných maltovin ve směsích rozdílného složení (obrázek č.19). Velmi významná je možnost sledování vlivu různých příměsí (popílek, strusku, křemičitý úlet, pucolány) a chemicky modifikujících přísad (zpomalovače a urychlovače tuhnutí, superplastifikátory)[47].

Kalorimetrická měření se provádějí v reakčních kelímcích z polystyrenu v termoizolačním obalu. Do kelímku se odvažuje 300 g vzorku, teplotní čidla jsou zasunuta do měřícího vzorku a teplotní změny jsou zaznamenávány na počítači (obrázek č.20).



Obrázek 18: Znáznornění procesu hydratace Portlandského cementu [15]



Obrázek 19: Vícemístný isoperibolický kalorimetr, detail termoizolačního obalu [48]

4.2.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti materiálů jsou velmi často rozhodujícím faktorem pro jejich použití v praxi. Kompozity na bázi portlandského cementu se většinou chovají jako materiály křehké. To znamená, že se na rozdíl od kovů až do svého porušení deformují pouze pružně, plastická deformace je zanedbatelná. Obecně lze pružnou deformaci křehkého tělesa v celém rozsahu pevnosti, například při namáhání v tahu, vyjádřit Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (8)$$

kde: σ – působící napětí [Pa]
 E – Youngův modul pružnosti v tahu [Pa]
 ε – relativní deformace ($\varepsilon = \Delta l \cdot l^{-1}$)

Po překročení mezního napětí se těleso z křehkého materiálu náhle poruší tzv. křehkým lomem [49].

U připravených vzorků byly testovány pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu s využitím lisu DESTTEST 3310. Pevnostní zkoušky probíhaly na základě normy ČSN EN 196-1. Z důvodu menší spotřeby surovin byly zkoušky prováděny na trámcích o rozměrech 20x20x100 mm. Pevnosti byly měřeny po 1, 7 a 28 dnech.



Obrázek 20:Hydraulický lis pro mechanické testování [37]

4.2.7 Ztráta žiháním

Ztráta žiháním (LOI) je metoda, která slouží k určování organických složek v popílcích. Ztráta žiháním byla provedena gravimetrickou metodou, přičemž 1 g vzorku popílku byl žihán v peci při 1000 °C. Ztráta žiháním byla určena podle následující rovnice:

$$\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (9)$$

kde: m_1 je hmotnost popílku před vyžiháním a m_2 je hmotnost po vyžihání.

Ztráty žiháním (LOI) všech použitých popílků jsou uvedeny v analýze vstupních surovin spolu s prvkovou analýzou.

4.3 Analýza vstupních surovin

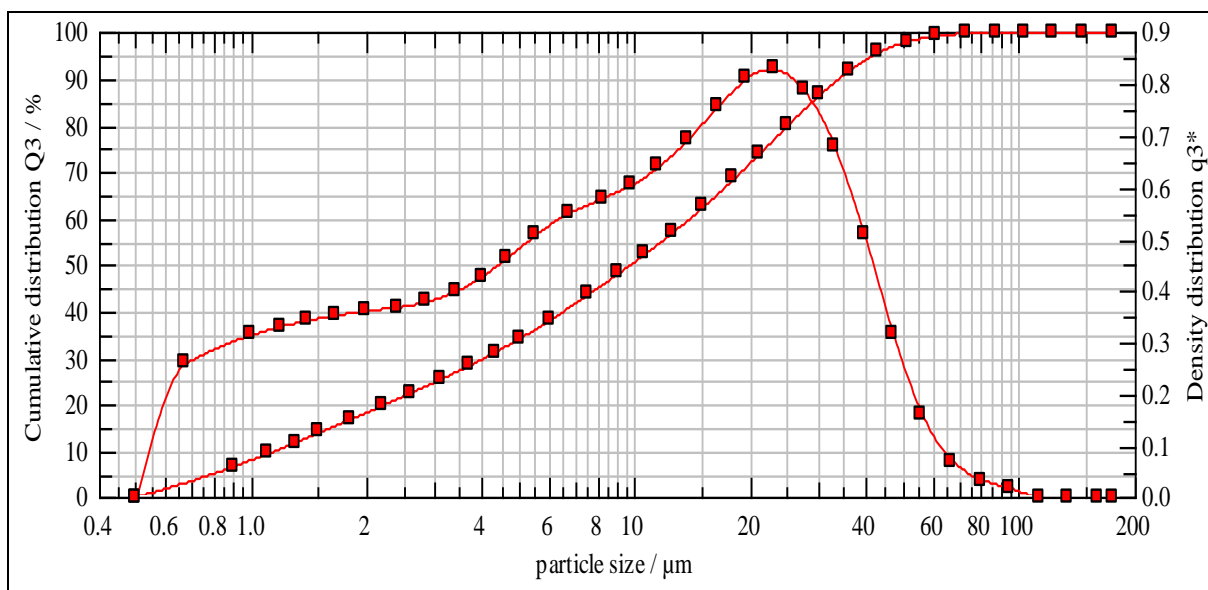
4.3.1 Laserová analýza velikosti částic

Velikost částic byla získána s využitím laserové difrakce na přístroji SYMPATEC HELOS KR.

Cement

$x_{50} = 9,73 \mu\text{m}$

$x_{90} = 34,17 \mu\text{m}$

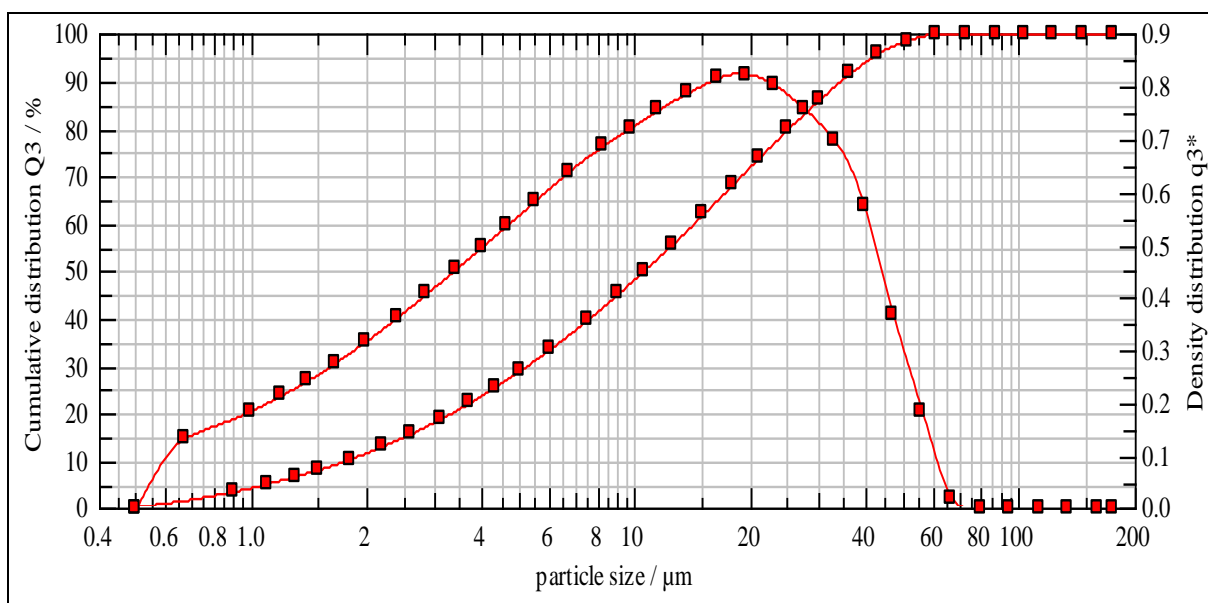


Graf 1: Cement-granulometrie

Tušimice II

$x_{50} = 10,54 \mu\text{m}$

$x_{90} = 34,52 \mu\text{m}$

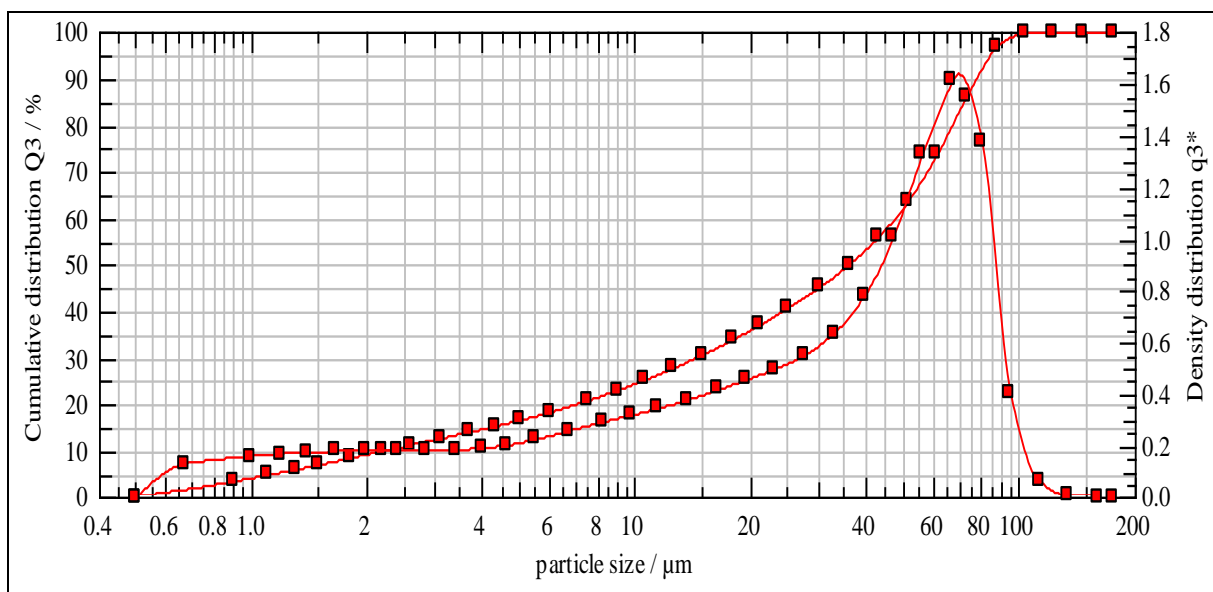


Graf 2: Tušimice II-granulometrie

Průněřov I

$x_{50} = 36,10 \mu\text{m}$

$x_{90} = 78,10 \mu\text{m}$

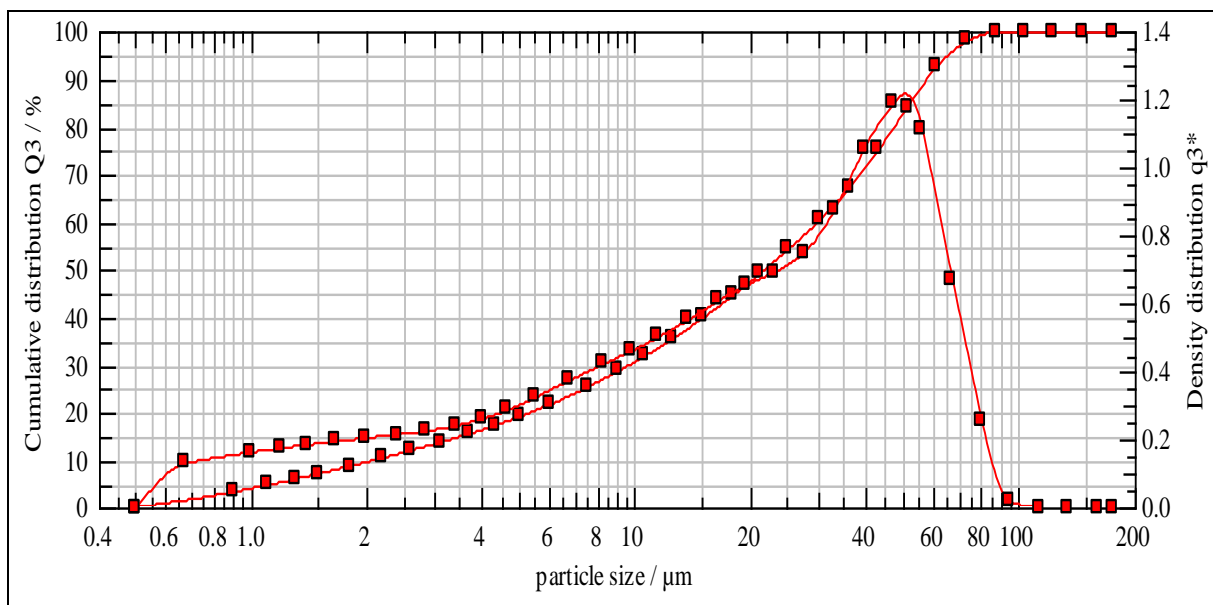


Graf 3: Průněřov I-granulometrie

Poříčí lože K7

$x_{50} = 21,69 \mu\text{m}$

$x_{90} = 57,81 \mu\text{m}$

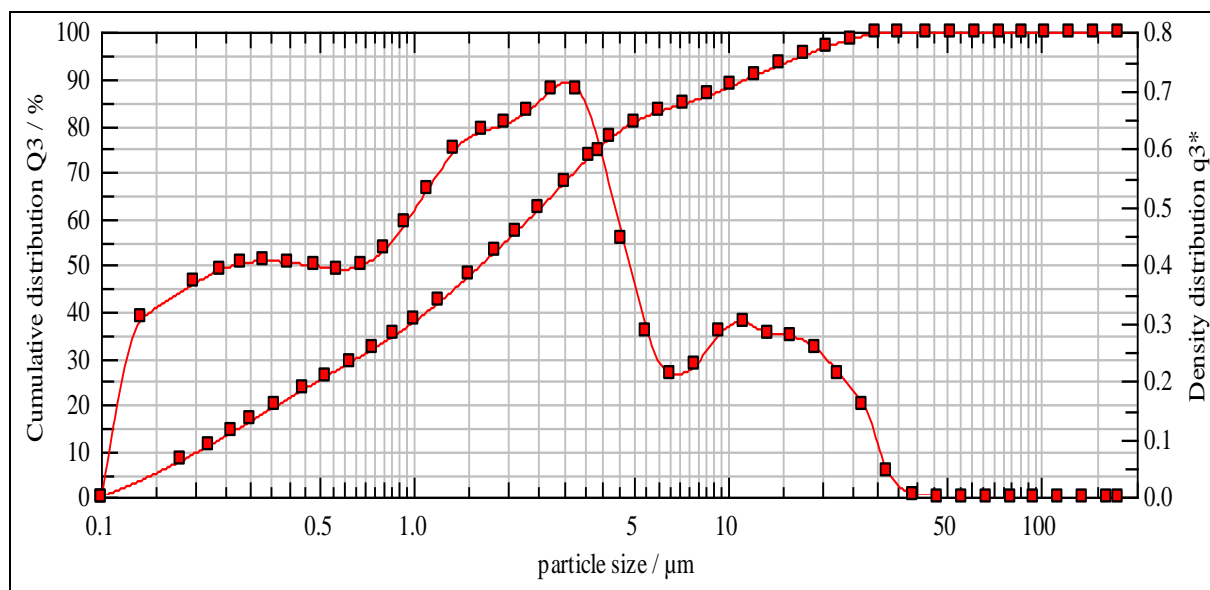


Graf 4: Poříčí lože K7-granulometrie

Poříčí filtr K7

$x_{50} = 1,63 \text{ } \mu\text{m}$

$x_{90} = 11,62 \text{ } \mu\text{m}$



Graf 5: Poříčí filtr K7-granulometrie

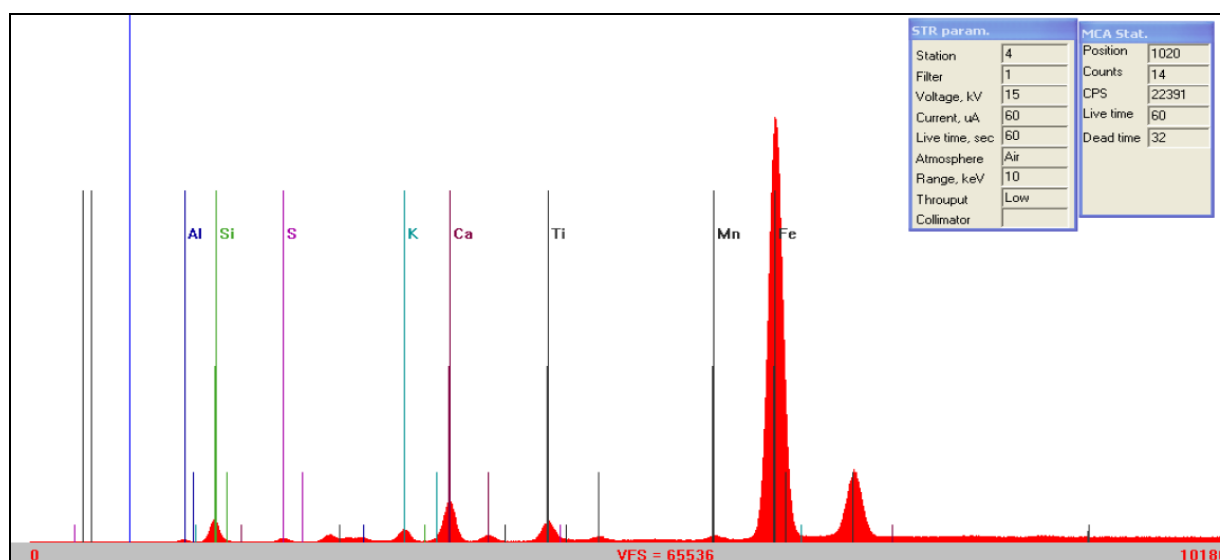
Tabulka 6: Velikost částic zkoumaných popílků

	Cement	Vysokoteplotní popílek		Fluidní popílek	
		Tušimice II	Průněřov I	Poříčí lože K7	Poříčí filtr K7
x_{50}	9,73	10,54	36,10	21,69	1,63
x_{90}	34,17	34,52	78,10	57,81	11,62

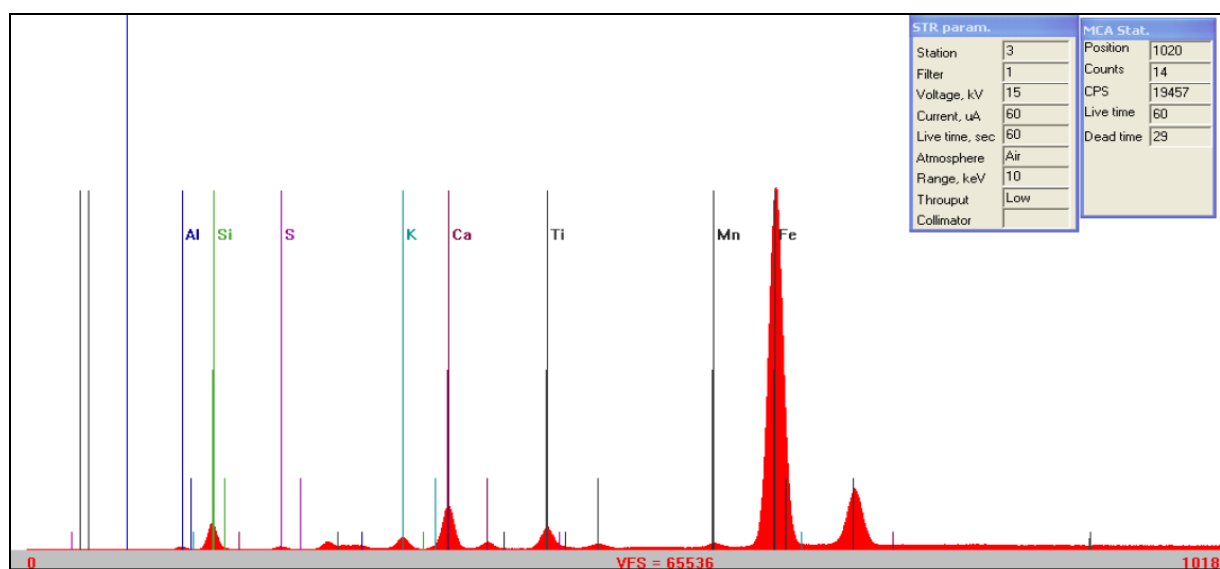
Obecně pro popílků platí, že velikost jejich částic je v rozmezí 0,5 μm až 100 μm . Z tabulky č.6 lze vyčíst velmi proměnlivou hodnotu x_{50} v intervalu 1,63 až 36,10 μm . Nejjemnější jsou zrna popílku Poříčí filtr, následují Tušimice II, Poříčí lože a Průněřov I. S velikostí částic (měrným povrchem) popílku je svázána i reaktivita a následně pevnosti cementových malt. Mělo by platit, že čím je částice popílku rozměrově menší, tím je reaktivnější a výsledná směs bude dosahovat vyšších počátečních pevností. Při porovnání vysokoteplotních a fluidních popílků mezi sebou je patrné, že granulometrie nehraje klíčovou roli při mechanických vlastnostech. Hlavním faktorem ovlivňující mechanické vlastnosti je prvkové a především fázové složení popílků.

4.3.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie druhotných surovin

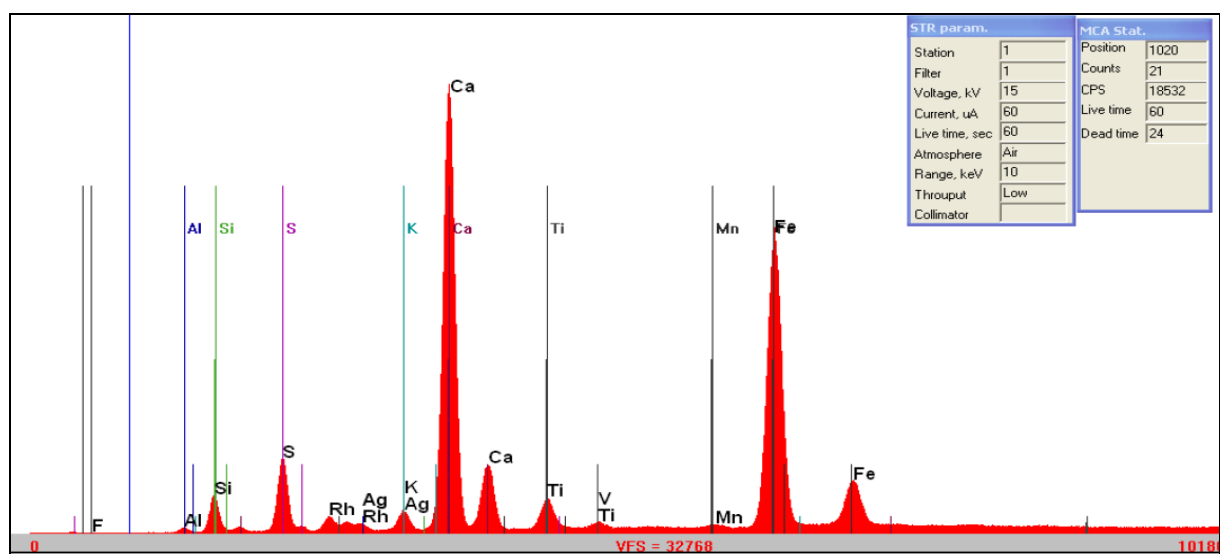
Prvkové složení popílků (tabulka č.7) bylo vyhodnoceno rentgenovou fluorescenční spektrometrií (XRF) na přístroji XENOMETRICS EX-6600 SSD (grafy č.6 až 9). V grafu zobrazuje osa y intenzitu vyskytujících se prvků a osa x je energie v keV.



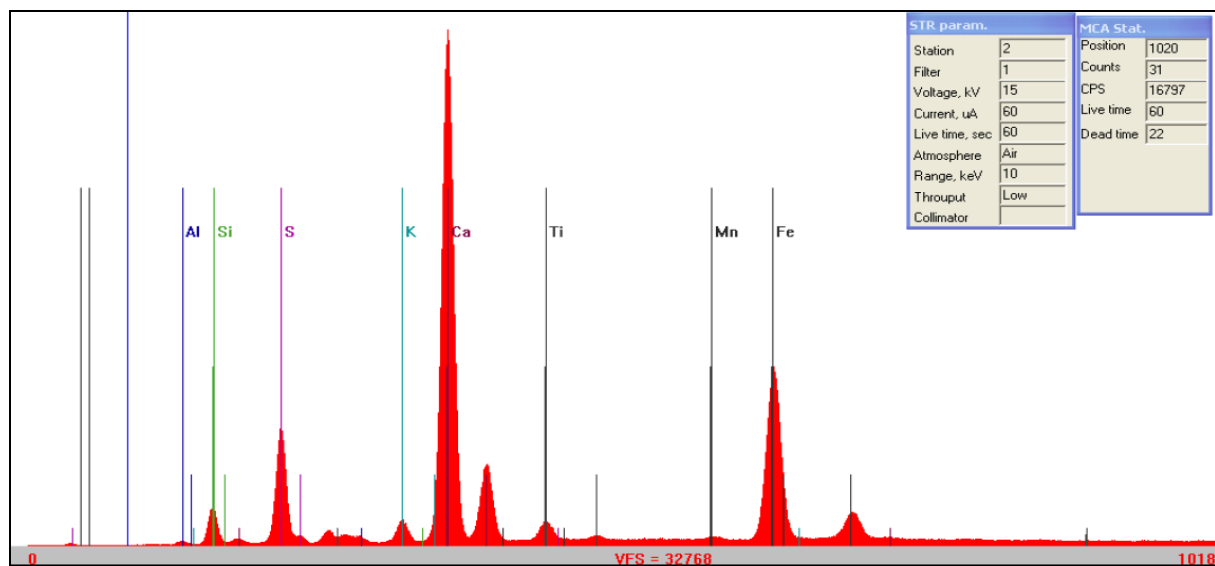
Graf 6: Tušimice II-XRF



Graf 7: Průněřov-XRF



Graf 8: Poříčí lože K7-XRF



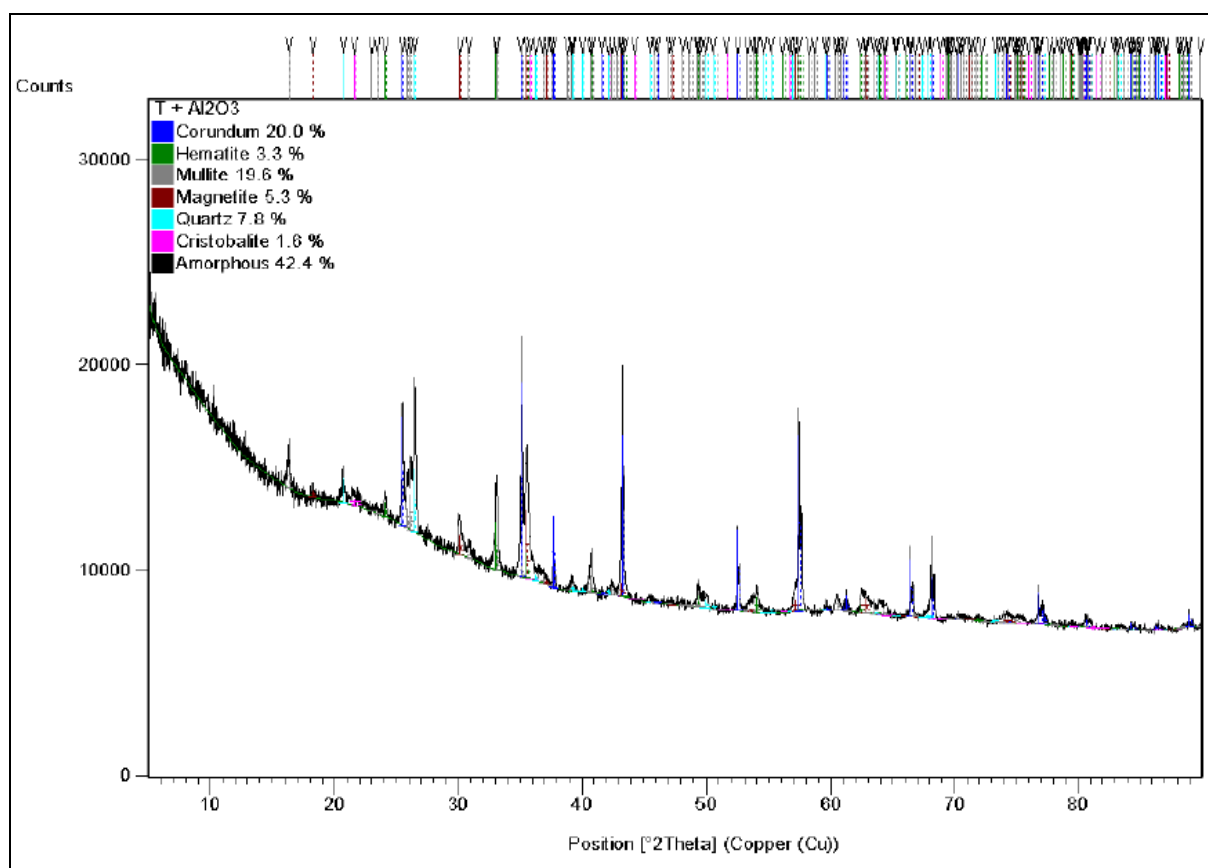
Graf 9: Poříčí filtr K7-XRF

Tabulka 7: Prvkové složení a ztráta žháním jednotlivých popílků

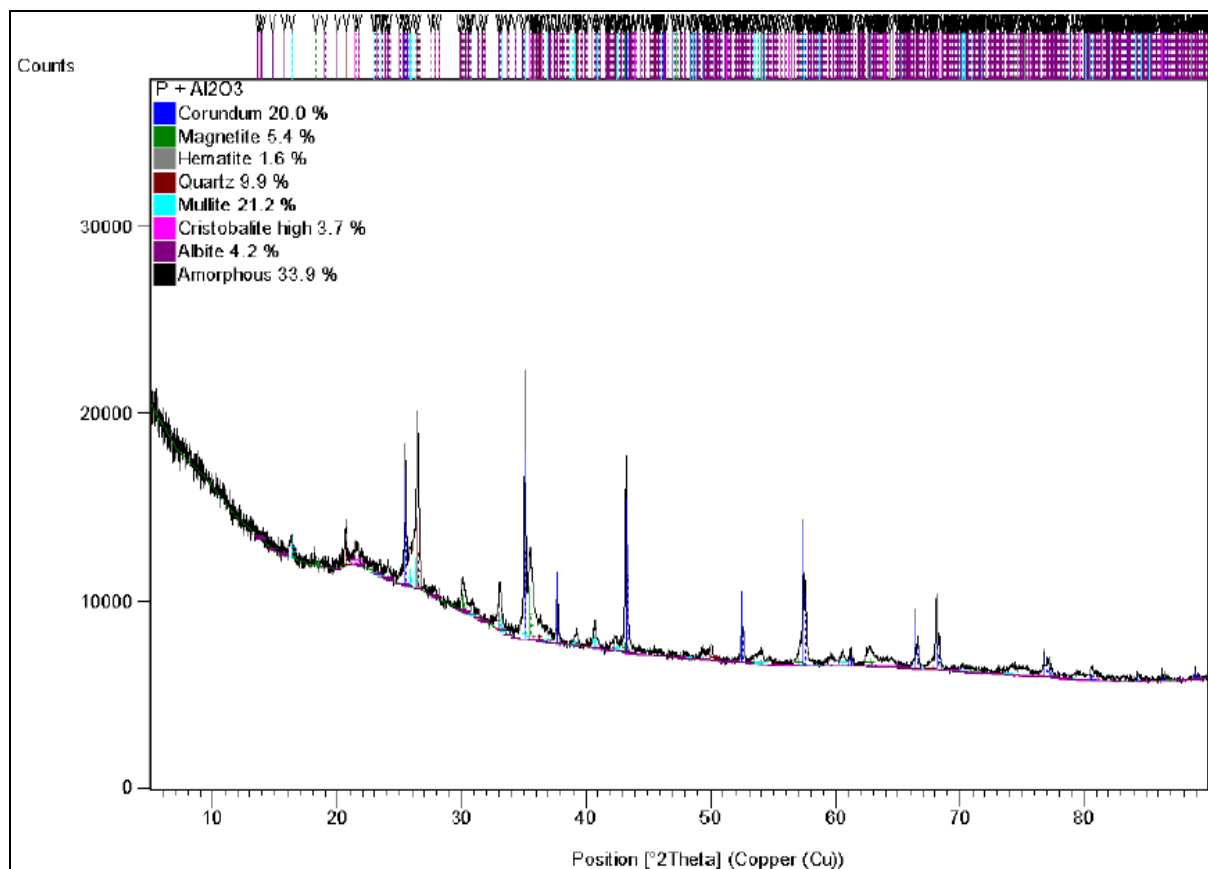
Popílek	Množství prvku v popílku [%]								LOI [%]
	Al	Fe	Mn	Ti	Ca	K	S	Si	
Tušimice II	13,298	32,357	0,308	1,762	4,661	2,009	1,701	43,904	1,48
Průněřov I	13,784	27,139	0,298	1,907	5,170	1,982	1,257	48,462	3,02
Poříčí lože K7	11,102	14,007	0,169	2,137	28,092	1,595	13,463	29,435	1,95
Poříčí filtr K7	7,906	8,607	0,169	1,462	33,972	1,872	19,503	26,510	3,69

4.3.3 Rentgenová difrakční analýza druhotných surovin

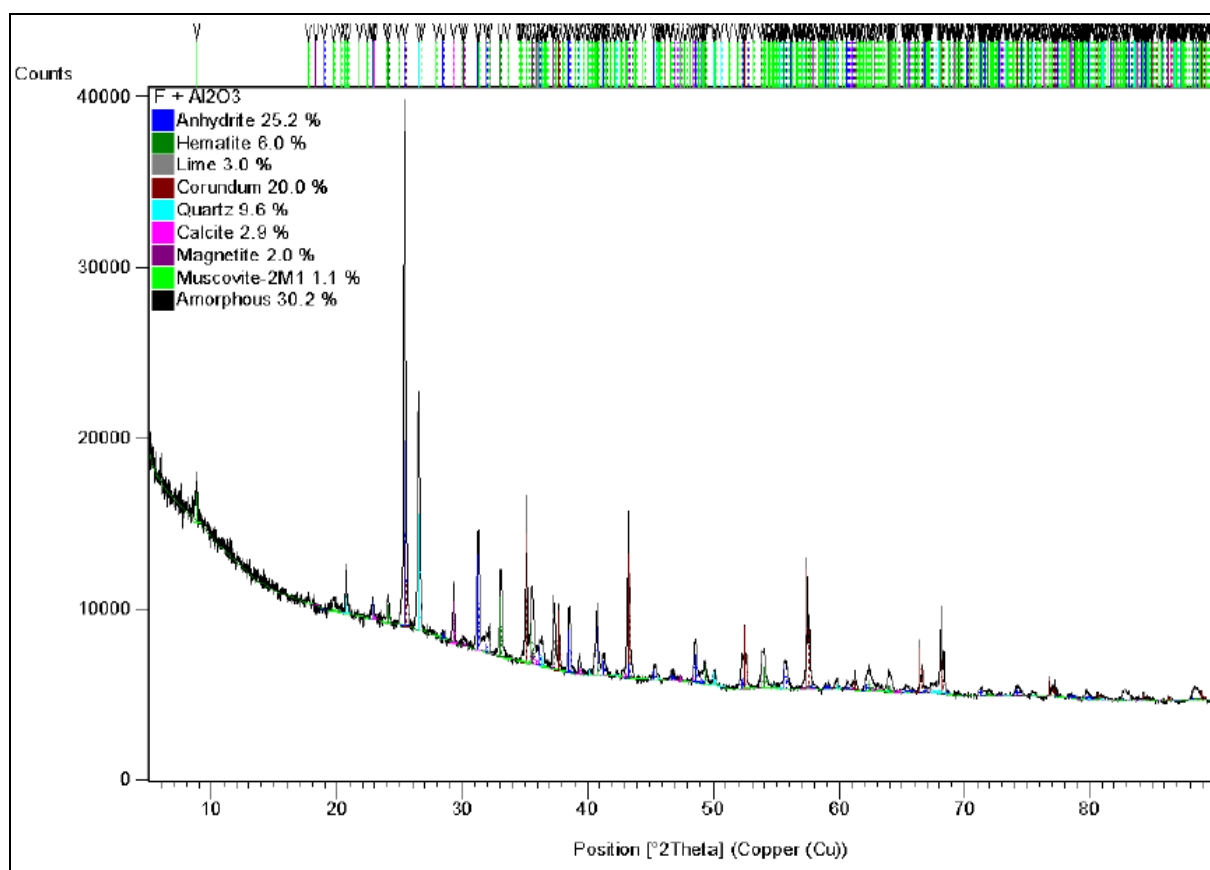
Fázové složení popílků bylo stanoveno rentgenovou difrakční analýzou na rentgenu EMPYREAN PANanalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D} (grafy č. 10 až 13). Naměřená množství fází jsou shrnuta v tabulce č.8. Během měření bylo ke vzorku přidáno 20 % korundu jako standardu, protože je to látka s poměrně jednoduchým difrakčním spektrem a její linie se nekryje se sledovanými liniemi vzorku. Obsah analyzované látky ve vzorku je přímo úměrný poměru intenzit linie sledované látky a linie standardu. Bylo ho přidáno přesně 20 %, tudíž naměřené hodnoty odpovídají zastoupení fází pouze v 80 %. Proto bylo nutno všechny naměřené hodnoty přepočítat na 100 % zastoupení fází a to tak, že každá z naměřených fází byla vynásobena hodnotou 1,25.



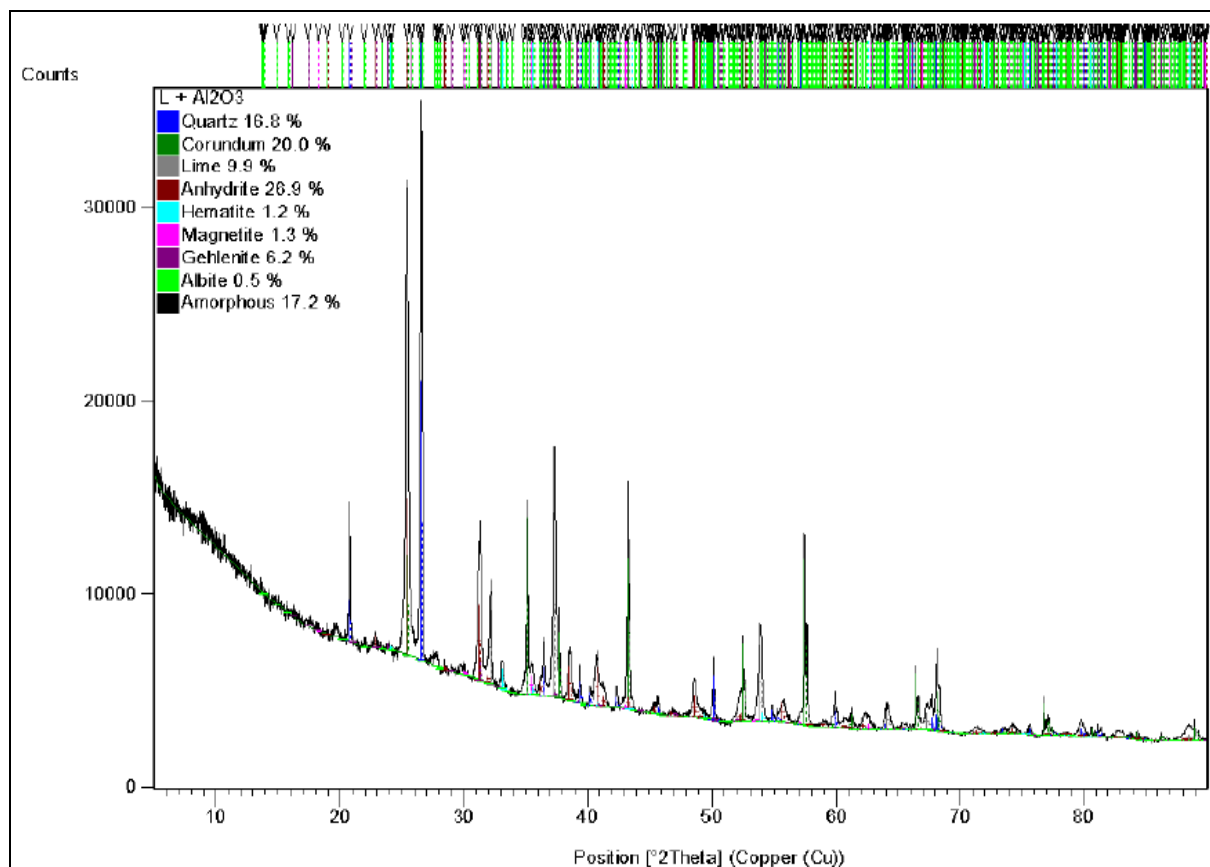
Graf 10: Tušimice-XRD



Graf 11: Průněřov-XRD



Graf 12: Poříčí lože K7-XRD



Graf 13: Poříčí filtr K7-XRD

Uvedu příklad výpočtu: Tušimice II obsahují dle hodnot v grafu 42,4 % amorfni fáze. Jelikož naměřené hodnoty zobrazují pouze 80 % množství zastoupení fází ve vzorku (20 % standardu v podobě korundu), je nutné přepočítat množství na zastoupení 100 %.

80 % vzorku obsahuje...42,4 % amorfni fáze

100 % vzorku obsahuje..... x % amorfni fáze

x = 53,0 % amorfni fáze

Zbývající přepočty v tabulce č.8 jsou zcela analogické, mírné neshody při přepočtu jsou způsobeny zaokrouhlováním na jedno desetinné místo.

Tabulka 8:Fázové složení jednotlivých popílků

Fáze [%]	Popílek			
	Tušimice II	Průněřov I	Poříčí lože K7	Poříčí filtr K7
Hematit	4,1	2,0	7,5	1,5
Mullit	24,5	26,6	-	-
Magnetit	6,6	6,8	2,5	1,6
Křemen	9,8	12,4	12,0	21,0
Krystobalit	2,0	4,6	-	-
Albit	-	5,3	-	0,6
Anhydrit	-	-	31,5	33,6
Volné vápno	-	-	3,8	12,4
Kalcit	-	-	3,6	-
Muskovit	-	-	1,4	-
Gehlenit	-	-	-	7,8
Amorfni fáze	53,0	42,4	37,8	21,5

Z tabulky č.8 lze vyčíst rozdílné fázové složení pro vysokoteplotní a fluidní popílků. Hlavní rozdíl je v množství amorfni fáze a přítomností či nepřítomností fáze mullitu (pouze vysokoteplotní), anhydritu a volného vápna (pouze fluidní).

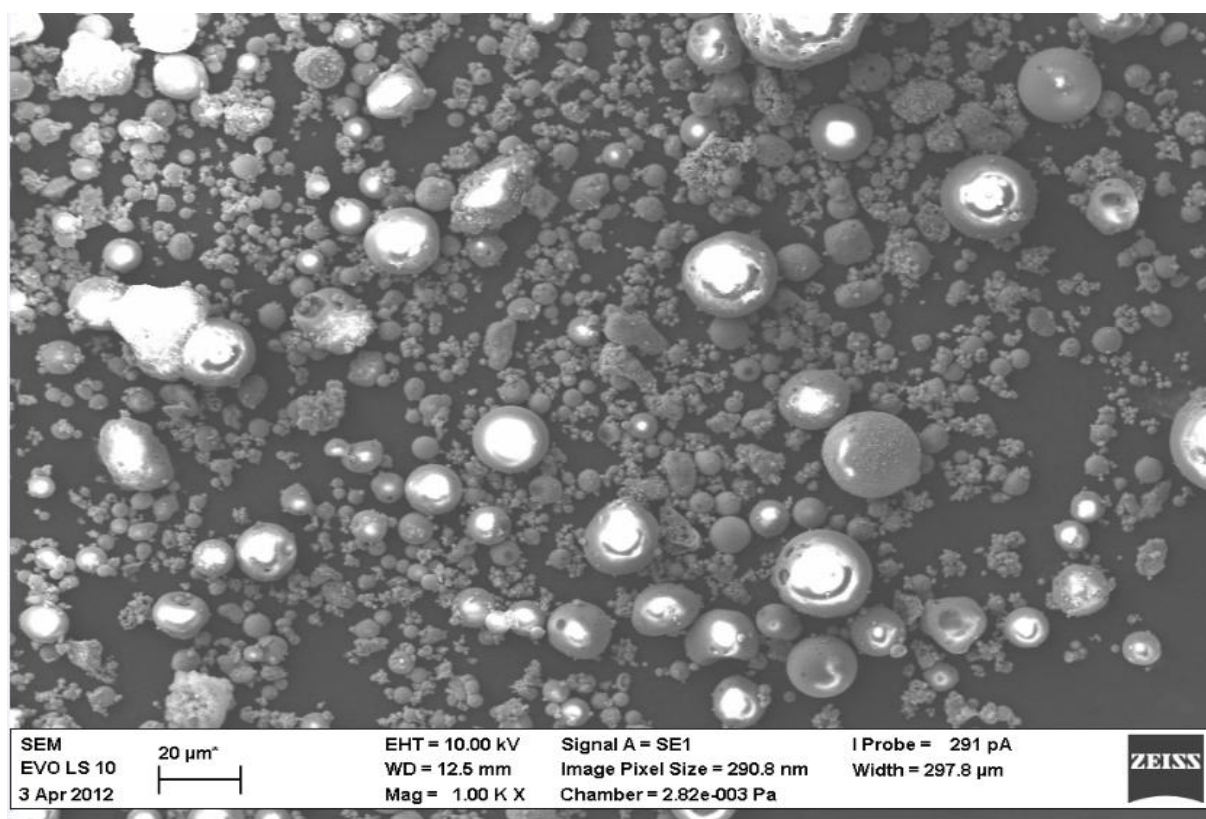
Z velmi rozdílného fázové složení lze usuzovat, že obsah volného vápna a anhydritu má hlavní vliv na mechanické vlastnosti a také na průběh kalorimetrických křivek během hydratace malt s náhradou fluidními popílků.

4.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie druhotných surovin

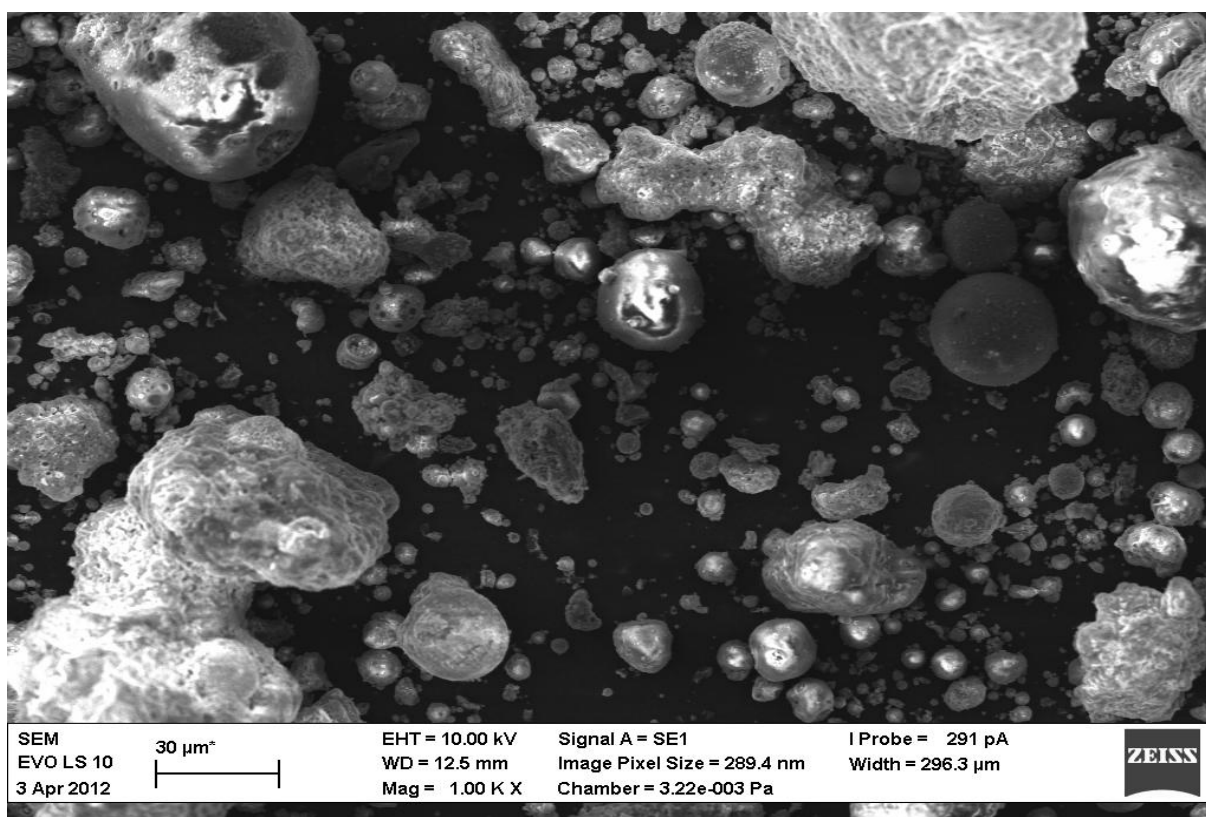
Snímky popílků (obrázky č.22 až 25) byly zhotoveny skenovací elektronovou mikroskopií na přístroji ZEISS EVO LS10, na kterém byly zvětšeny 1000x.

Ze snímků zhotovených na mikroskopu lze od sebe rozlišit na základě morfologie zrna, popílků z vysokoteplotního a fluidního spalování. Na snímcích popílků z vysokoteplotního spalování jsou patrné sférické a oválné částice, které vznikají v rozmezí teplot 1200 až 1500 °C. Všechny popeloviny jsou natavené nebo roztavené, proto po vychladnutí zaujímají tvar o nejmenší povrchové energii, tedy sférický tvar. Na povrchu sférických částic jsou také pozorovatelné jemnozrnné povlaky mikročástic o rozměrech 0,1 až 0,5 μm [28].

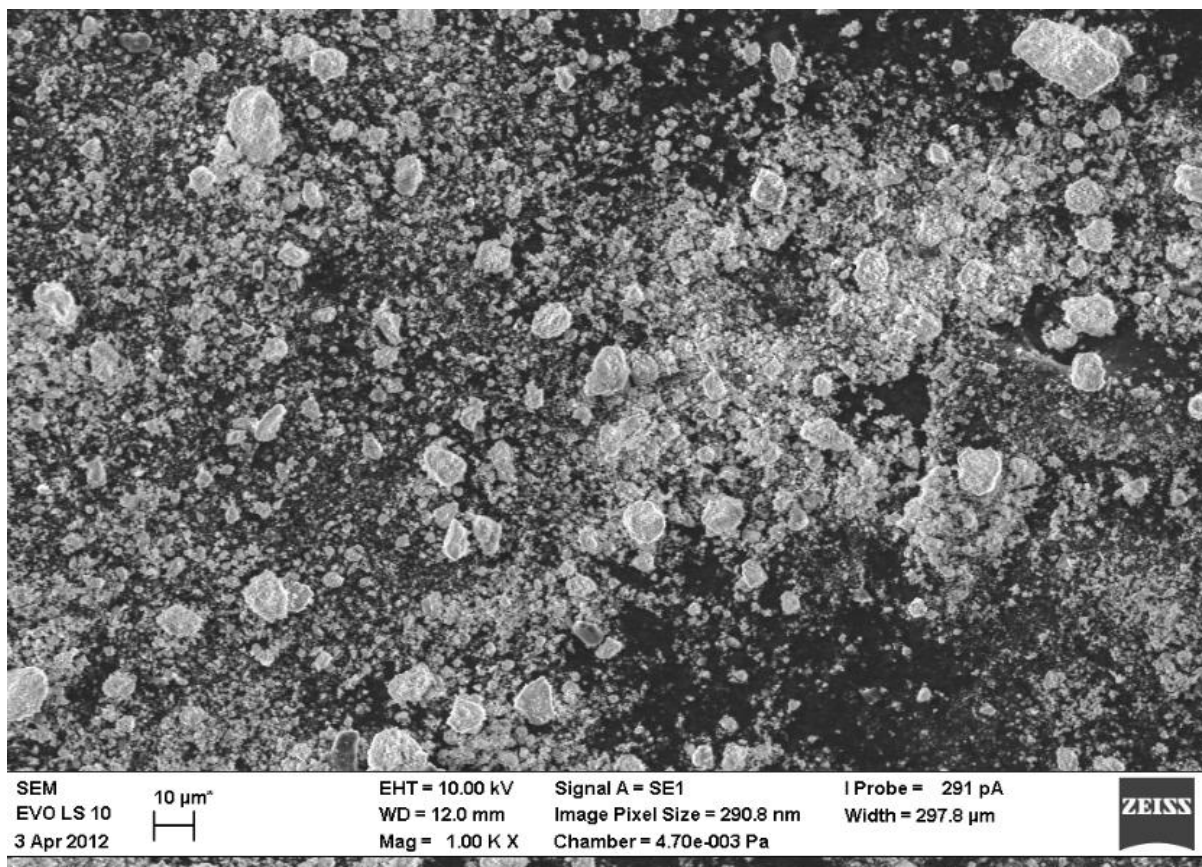
Na snímcích fluidních popílků jsou pozorovány tvořící se aglomeráty. Zrna mají morfologii původního uhelného zrna, jen výjimečně se vyskytují částice, které mají zaoblený tvar.



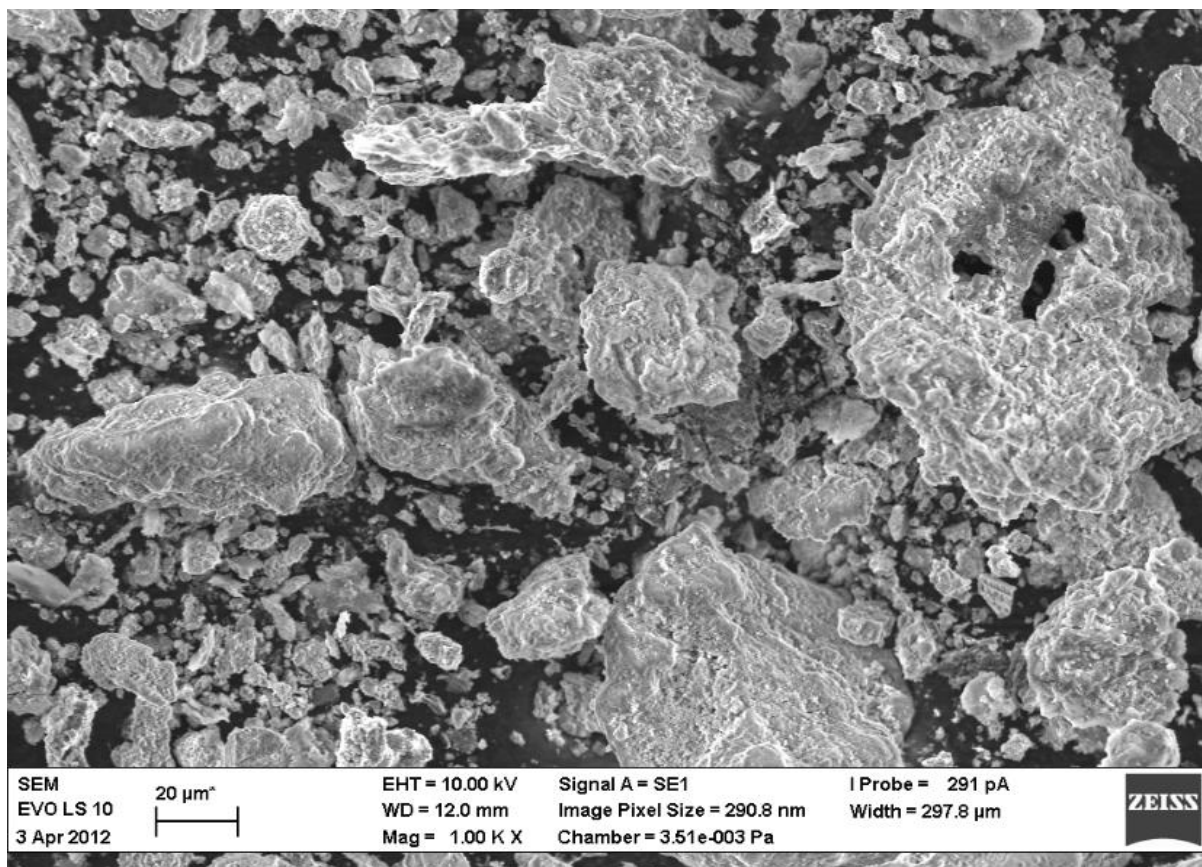
Obrázek 21: Tušimice II-SEM



Obrázek 22: Průněřov I-SEM



Obrázek 23: Poříčí filtr K7-SEM



Obrázek 24: Poříčí lože K7-SEM

4.4 Postup přípravy vzorků

4.4.1 Příprava vzorků pro měření mechanických vlastností

Zkušebními vzorky byly trámečky o rozměrech 20x20x100 mm, které byly připravovány plněním do forem. Trámečky byly připraveny mícháním cementu s vodou nebo mícháním cementu, vody a popílku (jako částečná náhrada cementu), při vodním součiniteli 0,4 pokud to zpracovatelnost dovozovala. Pro náhradu u Poříčí lože K7 při 40% náhradě bylo třeba přidat 10 gramů vody, pro 60% náhradu 40 gramů vody, kvůli zpracovatelnosti směsi. Míchání probíhalo v několika intervalech. Nejprve byl smíchán cement s vodou, po jedné minutě byl přidán popílek, po dalších 30 sekundách bylo míchání přerušeno a očištěna míchačka. Následovalo míchání po dobu 1 minuty, opět očištění a následovalo dokončení rychlým mícháním po dobu 30 sekund. Míchání celkem trvalo 3 minuty.

Připravená pasta byla naplněna do forem a dána na 1 minutu ke zhutnění na vibrační stolek. Trámečky ve formě byly přesně zarovnány a vloženy do polyethylenového sáčku. Po jednom dni byly trámečky odformovány a uloženy do vlhkostní komory, kde byly připraveny na pevnostní měření po příslušných dnech.

Obecné schéma přípravy směsi je shrnuto v tabulce č.9. Tato receptura byla použita na všechny čtyři druhy popílků až na výjimku již zmíněného popílku Poříčí lože K7.

Tabulka 9: Obecné schéma přípravy malt

Vzorek (Směs)	Cement [g]	Popílek [g]	Voda [g]	Vodní součinitel
I	800	0	320	0,4
II – 10 %	720	80	320	0,4
III – 20%	640	160	320	0,4
IV – 40%	480	320	320	0,4
V – 60%	320	480	320	0,4

4.4.2 Příprava vzorků pro kalorimetrické měření

Pasty vzniklé mícháním bylo zvoleno takové množství, aby vystačilo jak na přípravu trámeček tak na kalorimetrické měření. Na měření bylo do polystyrenového kelímku odváženo 300 g směsi a tento kelímek byl dán na kalorimetr.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících částech je rozepsáno jednotlivé složení testovaných směsí popílků a výsledky provedených mechanických zkoušek a kalorimetrického měření.

5.1 Mechanické vlastnosti

V následujících kapitole jsou shrnuty pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Tyto pevnosti byly porovnány pro každý popílek zvlášť při různé procentuální náhradě a dále mezi sebou při stejné procentuální náhradě. Náhrada byla zvolena v množství 10, 20, 40 a 60 %. Výsledky jsou shrnuty v grafech č.14 až č.27 a v tabulce č.10.

Kód záměsi PC_Tušimice_10% znamená, že jde o směs portlandského cementu (PC) s popínkem (FA) z elektrárny Tušimice a jedná se o náhradu 10 % popínkem namísto části cementu. Další kódy záměsů mají analogický význam.

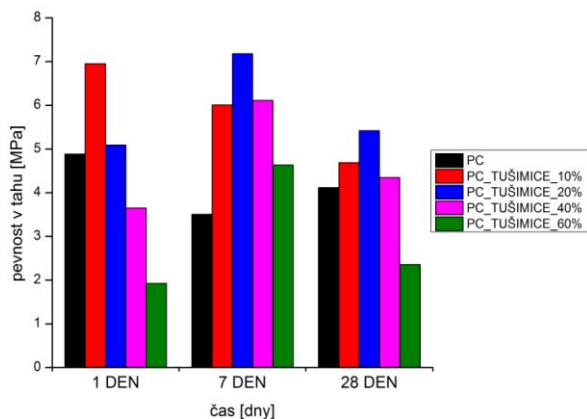
Tabulka 10: Mechanické vlastnosti popílků

Kód záměsi	1 denní pevnosti		7 denní pevnosti		28 denní pevnosti	
	Tah [MPa]	Tlak [MPa]	Tah [MPa]	Tlak [MPa]	Tah [MPa]	Tlak [MPa]
PC	4,89	33,55	3,51	61,24	4,12	71,29
PC_Tušimice_10%	6,95	27,30	6,01	58,12	4,67	58,51
PC_Tušimice_20%	5,09	21,86	7,18	48,70	5,42	61,64
PC_Tušimice_40%	3,65	12,18	6,11	36,50	4,35	46,61
PC_Tušimice_60%	1,93	4,53	4,63	24,25	2,36	33,24
PC_Průněřov_10%	4,80	27,45	5,40	54,97	4,72	59,13
PC_Průněřov_20%	5,43	21,37	6,70	47,65	5,02	56,77
PC_Průněřov_40%	3,40	13,15	8,47	42,61	5,78	40,84
PC_Průněřov_60%	2,27	7,36	5,27	26,42	6,08	34,15
PC_Poříčí lože_10%	5,55	27,15	4,54	53,15	5,94	87,36
PC_Poříčí lože_20%	4,71	25,19	4,54	54,68	5,15	81,31
PC_Poříčí lože_40%	4,10	17,23	5,83	52,13	5,15	79,43
PC_Poříčí lože_60%	2,54	8,41	5,63	36,42	5,95	55,66
PC_poříčí filtr_10%	4,12	25,93	3,73	60,24	5,33	79,84
PC_poříčí filtr_20%	4,47	21,24	3,58	50,64	6,11	70,41
PC_poříčí filtr_40%	4,52	18,38	5,08	39,46	4,83	54,95
PC_poříčí filtr_60%	4,44	17,64	5,22	41,47	4,76	50,95

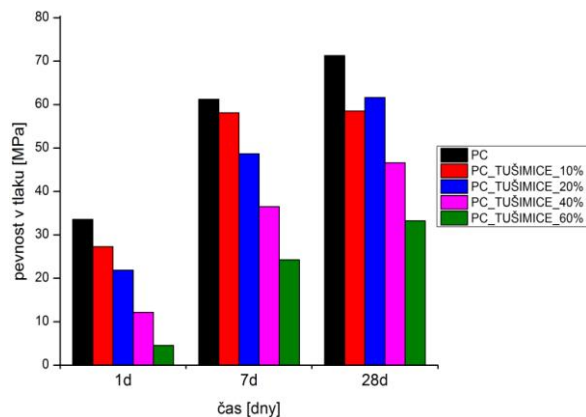
5.1.1 Mechanické vlastnosti pro jednotlivé popílky

V této kapitole jsou shrnuty pevnosti pro tlak a tah za ohybu pro všechny čtyři popílky.

5.1.1.1 Tušimice II



Graf 14: Tušimice II_pevnost v tahu

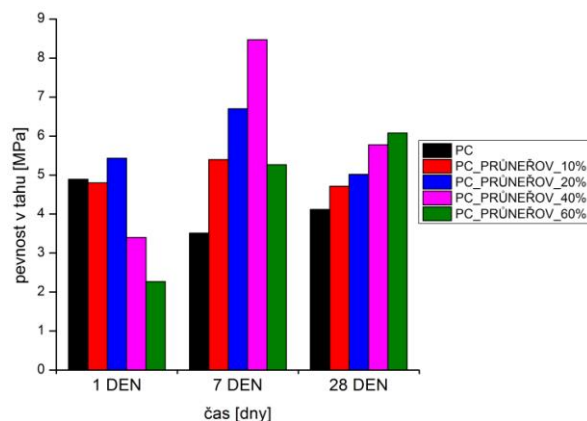


Graf 15: Tušimice II_pevnost v tlaku

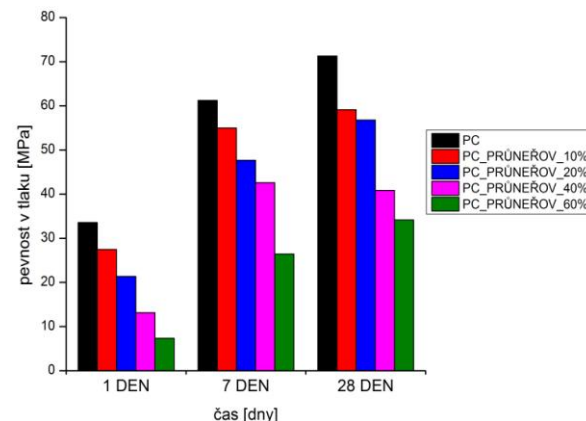
Pevnost v tahu pro portlandský cement s náhradou 10 a 20 % popílkem nabývají větší pevnosti než PC pro všechny měřené dny. Lze vypořizovat trend, že s množstvím náhrady pevnosti pro jednotlivé dny klesají, výjimkou je pouze 10% náhrada po 7 a 28 dnech. To je pravděpodobně způsobeno dřívějším rozběhnutím pucolánové reakce, která má za následek rozpuštění hydratačních produktů, které vedou ke snížení pevnosti. Nárůst pevností po 7 dnech a poté pokles po 28 dnech pro náhrady 20, 40 a 60 % lze vysvětlit pozdějším rozběhnutím pucolánové reakce.

Všechny pevnosti v tlaku pro portlandský cement o náhradě popílkem nabývají pro měřené dny menších pevností než čistá cementová pasta. Lze vypořizovat lineární pokles pevností s množstvím náhrady FA. Vývin pevnosti má lineární závislost na čase. Výjimkou pro oba případy lineárních závislostí je pouze PC s náhradou 10 % FA po 28 dnech. Při dlouhodobějším měření lze očekávat nárůst pevnosti PC s náhradami popílku oproti čisté cementové pastě. Pro PC o náhradě 10 a 20 % FA by mohlo dojít k vyrovnání celkových pevností, k tomu by došlo díky úplnému doběhnutí pucolánové reakce.

5.1.1.2 Průněřov I



Graf 16: Průněřov I_pevnost v tahu

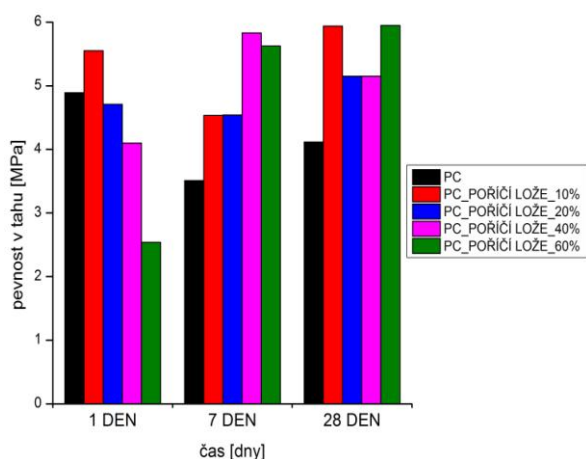


Graf 17: Průněřov I_pevnost v tlaku

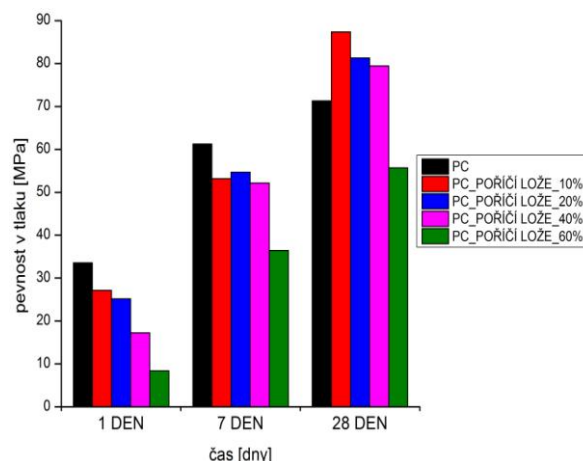
Pevnost v tahu vykazují všechny cementové malty s náhradou popílkem po 7 a 28 dnech vyšší než čistá cementová pasta. Pro PC s náhradou 10, 20 a 40 % FA lze pozorovat nárůst pevnosti po 7 dnech a poté pokles pevností po 28 dnech, což může být způsobeno rozpuštěnými produkty vznikající rozpouštěním složek popílků. Tyto složky popílků se účastní pucolánové reakce. Pro PC o náhradě 60 % FA pevnosti v tahu za ohybu stále rostou jako důsledek toho, že veškerý popílek nereaguje tak rychle pucolánovou reakcí a působí spíše jako plnivo.

Pevnosti v tlaku nabývají pro všechny cementové malty s náhradou popílkem menších hodnot než čistá cementová pasta, to platí pro všechny měřené dny. Dále zde platí, že s rostoucím množstvím náhrady popílku pevnosti klesají a během doby hydratace pevnosti lineárně rostou. Jsou to tedy obdobné závěry jako pro FA Tušimice, důvodem je, že se jedná také o vysokoteplotní popílek. Mírně vyšší pevnosti pro FA Tušimice lze přisoudit pravděpodobně granulometrii částic a většímu množství amorfni fáze.

5.1.1.3 Poříčí lože K7



Graf 18: Poříčí lože K7_pevnost v tahu

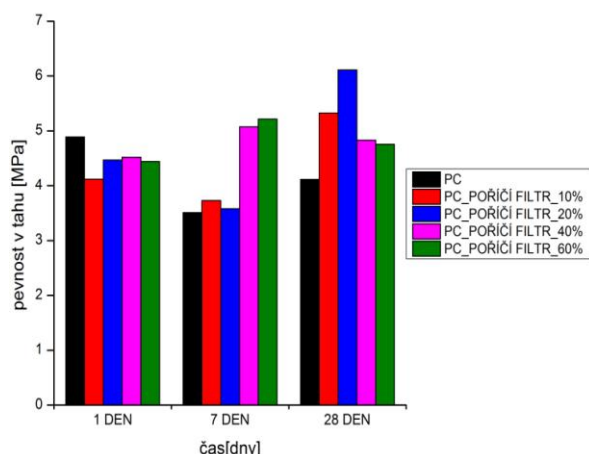


Graf 19: Poříčí lože K7_pevnost v tlaku

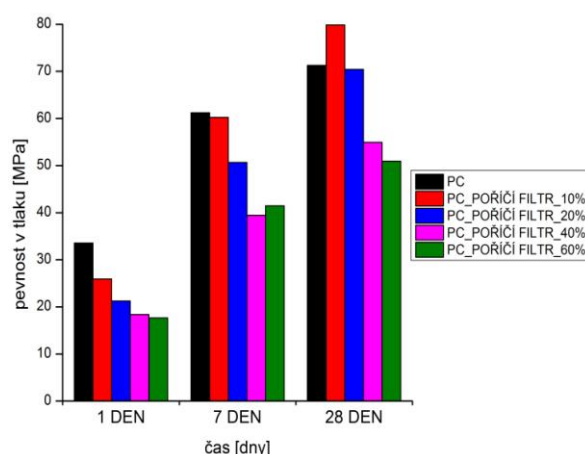
Pevnosti v tahu za ohybu jsou pro všechny cementové malty s náhradou popílkem po 7 a 28 dnech vyšší než čistou cementovou pastu. Není zde zcela jasný trend vývoje pevnosti v závislosti na procentuální náhradě v jednotlivých měřených časových obdobích. Pro PC o náhradě 10 a 20 % FA pevnosti po 7 dnech klesají oproti pevnostem po 1 dni a poté po 28 dnech rostou. Pro náhradu 40 % FA pevnosti po 7 dnech rostou a poté po 28 dnech klesají a pro poslední náhradu 60 % FA pevnosti stále rostou. Důvodem těchto závislostí je rozdílná pucolánová reaktivita, dále množství volné vápna a anhydritu.

Pevnosti v tlaku pro cementovou maltu s náhradou popílkem vykazují lineární vzestup s časem, naopak s množstvím náhrady popílku pevnosti klesají. Pevnosti po 28 dnech pro PC o náhradě 10, 20 a 40 % FA, převýšily pevnosti čisté cementové pasty. Vyšší pevnosti oproti čisté cementové pastě jsou způsobeny reaktivními fázemi v popílkem. Těmito fázemi jsou fáze amorfni, anhydrit a volné vápno. Tyto fáze jsou po zreagování nositelem pevnosti v podobě vzniklé fáze CSH gelu.

5.1.1.4 Poříčí filtr K7



Graf 20: Poříčí filtr K7_pevnost v tahu



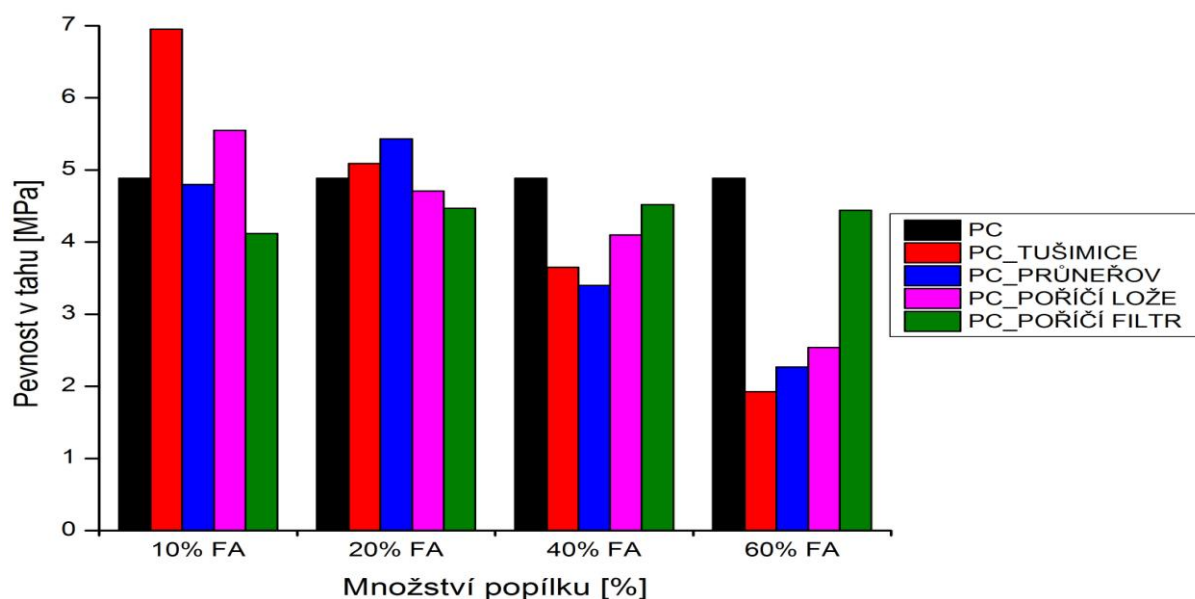
Graf 21: Poříčí filtr K7_pevnost v tlaku

Pevnosti v tahu za ohybu jsou pro všechny malty s náhradou cementu za popílek po 7 a 28 dnech vyšší než pro čistou cementovou pastu. Lze vypořádat závislost, že pro PC o náhradě 10 a 20 % FA pevnosti nejprve po 7 dnech klesají oproti prvnímu dni a po 28 dnech rostou. Pro 40 a 60% náhradu FA pevnosti po 7 dnech rostou oproti prvnímu dni a po 28 dnech klesají. Důvodem těchto závislostí je opět rozdílná rychlost průběhu pucolánové reakce.

Pevnosti v tlaku pro malty s náhradou cementu za popílek vykazují s časem lineární závislost růstu. Pouze PC s 10% náhradou FA po 28 dnech má vyšší pevnosti než cementová pasta. Pro 20, 40 a 60% náhradu FA jsou pevnosti nižší oproti čisté cementové pastě z důvodu pomalejšího průběhu pucolánové reakce.

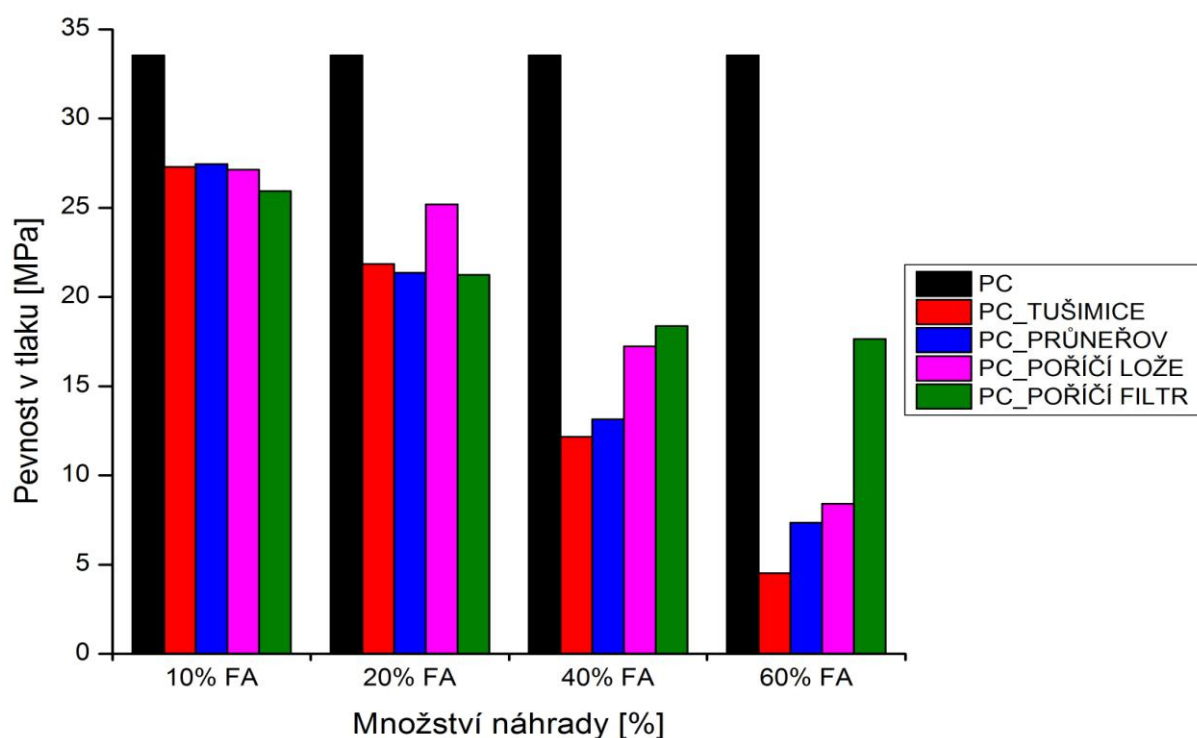
5.1.2 Vývoj mechanických vlastností podle času

5.1.2.1 Pevnosti po 1 dni



Graf 22: Pevnost v tahu po 1 dni

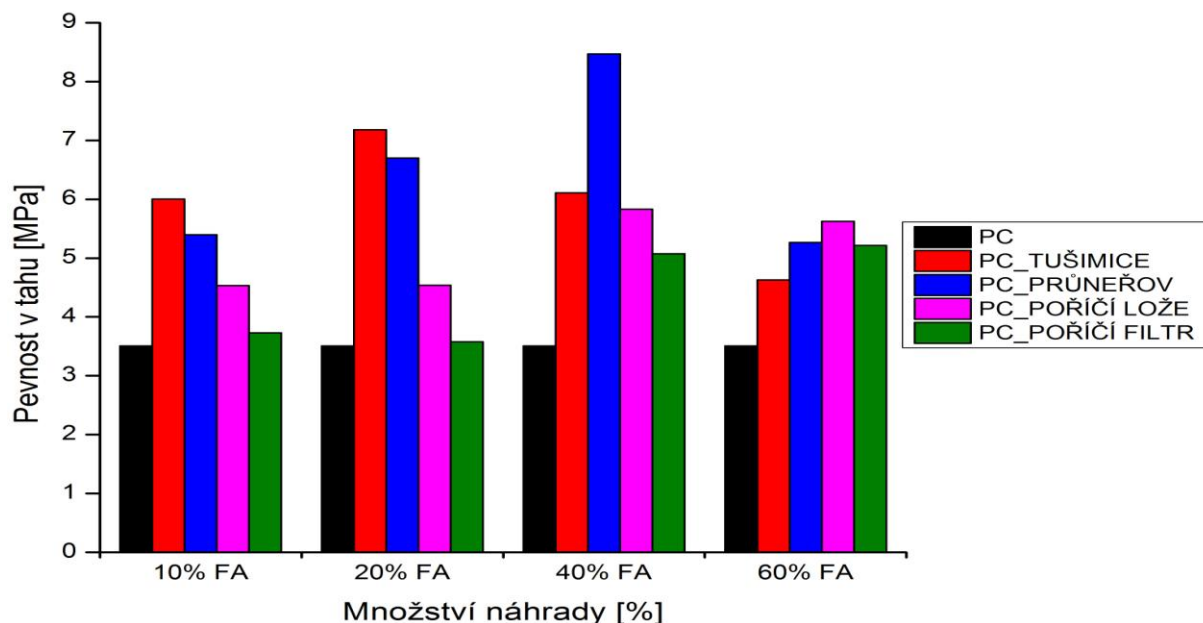
Pevnosti v tahu pro malty s částečnou náhradou popílků jsou vyšší než pevnosti cementové pasty pouze pro náhradu popílky Tušimice 10 a 20%, Průněřov 20% a Poříčí lože 10%. Nejvyšší pevnost byla naměřena pro popílek Tušimice při náhradě 10 %. Pro tento popílek se zhoršují mechanické pevnosti se zvyšující se velikostí náhrady. Popílek Průněřov vykazuje při nižší náhradě (10 a 20 %) poměrně vysoké pevnosti, avšak při vyšších náhradách pevnost znatelně klesá. Pro popílek Poříčí lože jsou naměřené pevnosti velmi podobné hodnotám pro popílek Průněřov. U většiny měření dochází s vyšší náhradou cementu popílkem ke snížení pevnosti. Pouze pro popílek Poříčí filtr jsou naměřené pevnosti srovnatelné pro různé výše náhrad. Při vzájemném porovnání pevnosti v tahu za ohybu po 1 dni pro vysokoteplotní a fluidní popílky se jeví pro náhradu 10 a 20 % FA mírně lepší vysokoteplotní popílky, pro vyšší náhrady naopak vykazují lepší vlastnosti popílky fluidní.



Graf 23: Pevnost v tlaku po 1 dni

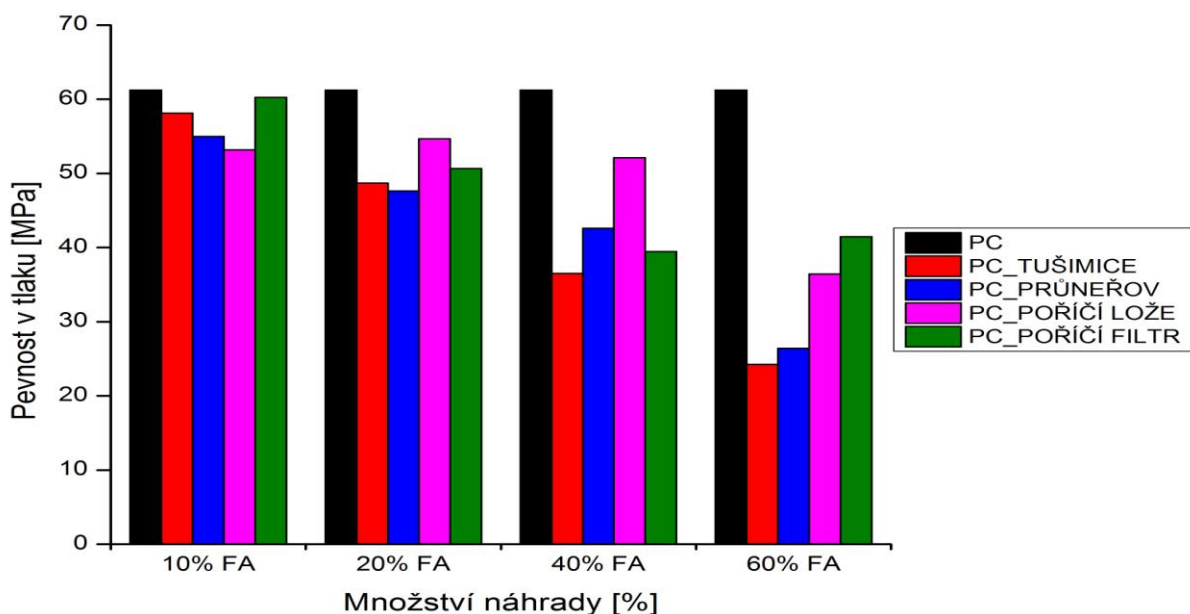
Pevnosti v tlaku pro čistou cementovou pastu nedosahuje žádný PC s náhradou popílku. Z grafů je zřejmý trend poklesu pevnosti se vzrůstajícím množstvím náhrady. Tento pokles má pro vysokoteplotní popílky lineární závislost. U fluidních popílků již není závislost zcela lineární z důvodu blízkých hodnot pevností pro popílek Poříčí lože (10 a 20% náhrada) a pro popílek Poříčí filtr K7 (40 a 60% náhrada). Vysokoteplotní popílky Tušimice a Průněřov mají srovnatelné pevnosti až na velmi nízkou pevnost 60% FA Tušimice. Fluidní popílky vykazují také shodné pevnosti až na 60% náhradu pro Poříčí lože. Při vzájemném porovnání pevností v tlaku po 1 dnu mají vysokoteplotní popílky horší pevnosti než fluidní hlavně při náhradách 40 a 60 % FA.

5.1.2.2 Pevnosti po 7 dnech



Graf 24: Pevnost v tahu po 7 dnech

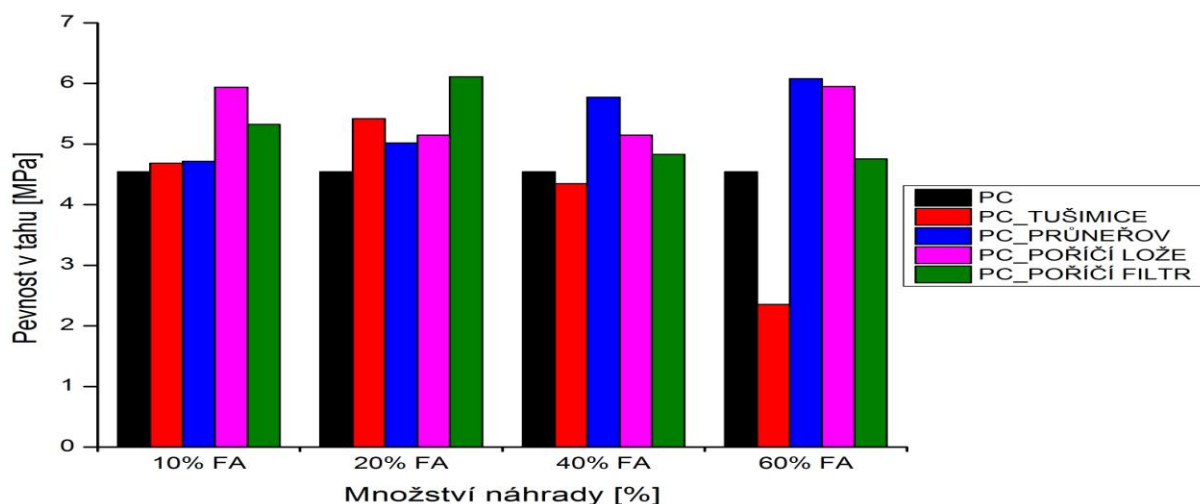
Všechny cementové malty s náhradou popílku mají vyšší pevnosti než čistá cementová pasta. Nejvyšších pevností dosahují vysokoteplotní popílky při náhradě v rozmezí 10 až 40 %. Při náhradě 60 % FA již pevnosti klesají. Pro fluidní popílky rostou pevnosti s množstvím náhrady (s výjimkou popílku Poříčí lože pro náhradu 40 a 60 % a Poříčí filtr pro náhradu 10 a 20 %), nejvyšších pevností dosahují pro 40 a 60% náhradu. Při vzájemném porovnání jsou vysokoteplotní popílky lepší pro náhradu do 40 %, při vyšší náhradě jsou mírně lepší popílky fluidní. Nejlepší pevnosti dosahuje vysokoteplotní FA Průněřov, má vyšší pevnosti než FA Tušimice. Fluidní popílky mají horší pevnosti, přičemž ložové popílky dosahují lepších pevností než filtrové.



Graf 25: Pevnost v tlaku po 7 dnech

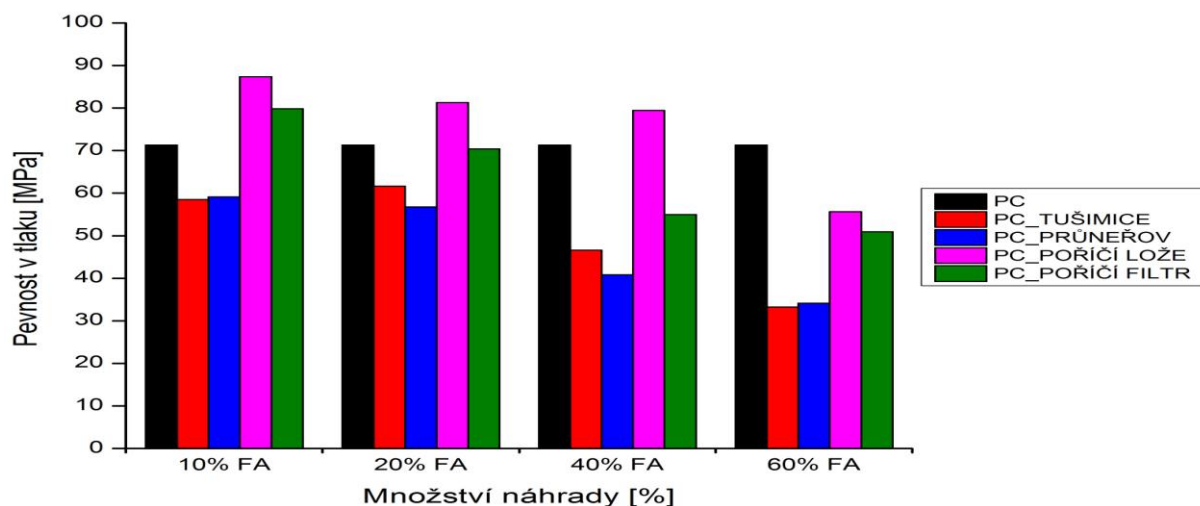
Všechny pevnosti v tlaku pro cementovou maltu s náhradou popílkem jsou menší než pro čistou cementovou pastu. Se zvyšující se náhradou pevnosti klesají téměř lineárně pro vysokoteplotní popílků. Fluidní popílků nevykazují pro pevnost v tlaku znatelný trend podle výše náhrady. Pevnosti u Poříčí lože pro 10, 20 a 40 % jsou srovnatelné. Při porovnání vysokoteplotních popílků vykazují lepší pevnosti Tušimice pro náhradu 10 a 20 % FA, při vyšších náhradách je lepší Průněřov. U fluidních popílků je pro 10 a 60% náhradu FA lepší popílek filtrový, pro náhradu 20 a 40 % FA naopak ložový. Pevnosti fluidních oproti vysokoteplotním popílkům jsou lepší.

5.1.2.3 Pevnosti po 28 dnech



Graf 26: Pevnost v tahu po 28 dnech

Při tomto porovnání byly zjištěny vyšší pevnosti pro malty s náhradou popílkem než pro čistou cementovou pastu, s výjimkou FA Tušimice při náhradě 60 %. Pro Tušimice jsou pevnosti do náhrady 20 % FA rostoucí, poté začínají klesat. Pro Průněřov rostou pevnosti se zvyšujícím se množstvím náhrady. Pro fluidní popílků není znatelný trend růstu či poklesu pevnosti v závislosti na množství náhrady. Při porovnání pevností po 28 dnech se jeví oba popílků jak fluidní tak vysokoteplotní takřka srovnatelné, pouze pro nižší náhrady dosahují mírně lepších pevností popílků fluidní.

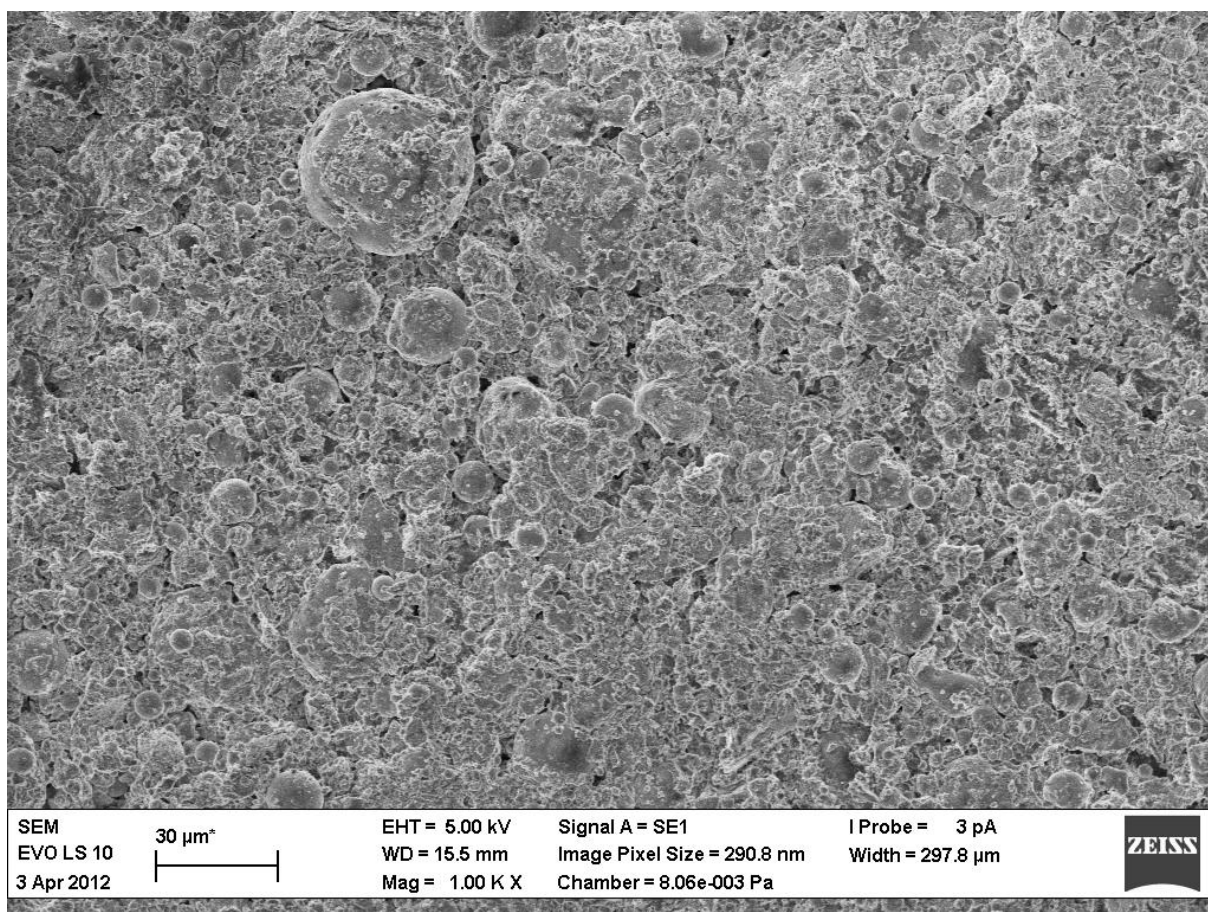


Graf 27: Pevnost v tlaku po 28 dnech

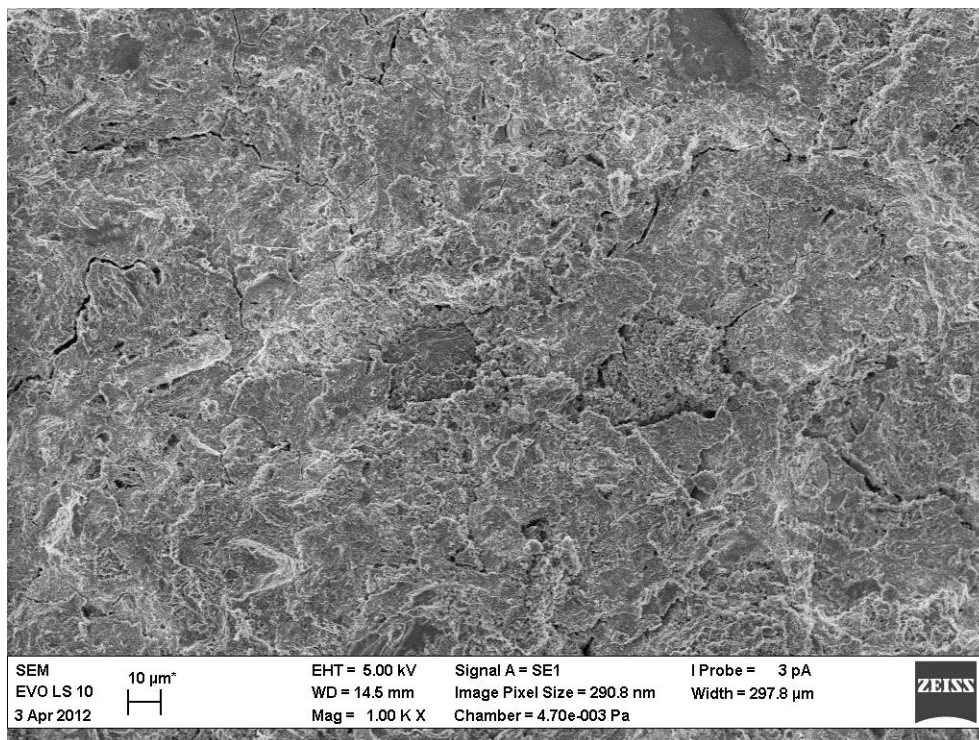
Malty s náhradou vysokoteplotními popílků vykazují horší pevnosti než čistý PC, přičemž se zvyšujícím se množstvím náhrady nad 20 % pevnosti klesají. Malty s fluidními popílků vykazují pro Poříčí lože při 10, 20 a 40 % náhradě popílkem lepší pevnosti než PC. Pro malty s popílkem Poříčí filtr byly zjištěny vyšší pevnosti než pro čistý PC pouze v případě 10% náhrady. U obou malt s fluidním popílkem lze pozorovat pokles pevností se zvyšujícím se množstvím náhrady. Tento obecný trend pro všechny malty s náhradou FA lze zdůvodnit tím, že veškerý popílek se neúčastní pucolánové reakce a působí pouze jako plnivo. Nejlépe se jeví malty s fluidními popílků, konkrétně popílkem Poříčí lože.

Snímky zatvrdlých cementových malt s náhradou popílkem po 14 dnech

Na zatvrdlých maltách Tušimice II a Poříčí filtr K7 s náhradou 40 % FA byly po 14 dnech zhotoveny snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu. Zjistilo se, že vysokoteplotní popílek Tušimice v cementových maltách působí spíše fyzikálním efektem, tedy působí jako plnivo a do vzniklé struktury produktů hydratace se příliš nezačleňuje. Zatímco fluidní popílek Poříčí filtr v cementových maltách působí chemickým efektem, tzn., že reaguje během hydratace za vzniku souvislé fáze, pravděpodobně CSH gelu. Z těchto snímků tedy vyplývá, že fluidní popílků podléhají reakcím ve větší míře a vytvářejí souvislé fáze, zatímco vysokoteplotní působí pouze jako plnivo. Proto fluidní popílků nabývají pro pevnosti v tlaku vyšších hodnot než popílků vysokoteplotní.



Obrázek 25: Cementová malta s náhradou 40 % FA Tušimice, snímek po 14 dnech



Obrázek 26: Cementová malta s náhradou 40 % FA Poříčí filtr, snímek po 14 dnech

5.1.3 Závěrečné zhodnocení mechanických vlastností

Pevnosti v tahu za ohybu mají po 1 dni téměř všechny malty z PC s náhradou popílky nižší než čistá cementová pasta. Po 7 dnech vykazuje většina malt s náhradou popílků vyšší pevnosti než cementová pasta. Po 28 dnech vykazují vyšší pevnosti v podstatě všechny malty s náhradou popílky kromě Tušimic II pro náhradu 60 %. Mezi 7 a 28 dnem je patrné, že cementová pasta nabývá pevností. U malt s fluidním popílkem se pevnosti mezi 7 a 28 dnem u většiny procentuálních náhrad zvyšují, což lze přiřadit reaktivnějším fázím ve fluidním popílkem. U malt s vysokoteplotním popílkem pevnosti mezi těmito dny klesají (s výjimkou FA Průněšov pro 60% náhradu). Po 1 dni se s zvýšením přídavku snižuje pevnost, zatímco po 28 dnech jsou všechny pevnosti podobné, pouze pro maltu s FA Tušimice pro 60 % byla naměřena malá pevnost. Příčinou vzájemně odlišných pevností pro oba typy popílků je především rozdílné fázové složení, rychlost pucolánové reakce a z toho vyplývající množství vzniklého CSH gelu jako nositele dlouhodobé pevnosti. Při vzájemném porovnání jsou mírně lepší PC s popílkem vysokoteplotními než popílkem fluidními.

Pevnosti v tlaku mají všechny cementové malty s náhradou popílku po 1 dni menší než cementová pasta, s rostoucím množstvím přídavku popílku pevnosti klesají. Po 7 dnech se pevnost zvyšuje, je zde pozorována závislost, že s větším množstvím náhrady pevnosti klesají. Po 28 dnech je zde trend, že s rostoucím množstvím FA klesají pevnosti. Cementová malta s náhradou fluidním popílkem Poříčí lože pro náhradu 10, 20 a 40 % FA převýšila pevnosti cementových past. Pevnosti po 28 dnech se jeví vyšší pro PC s fluidními popílkem než vysokoteplotními při všech náhradách. Celkově lze říci, že pevnosti cementové malty z fluidních popílků jsou lepší z důvodu fázového složení. Hlavně obsah volného vápna a anhydritu, který jak bude ukázáno na kalorimetrii má vliv na vývin tepla během hydratace a tedy i na růst pevností v tlaku. Na rozdíly pevností v tlaku mezi oběma popílkem má vliv také vzniklá mikrostruktura (obrázky č.25 a 26).

5.2 Kalorimetrie

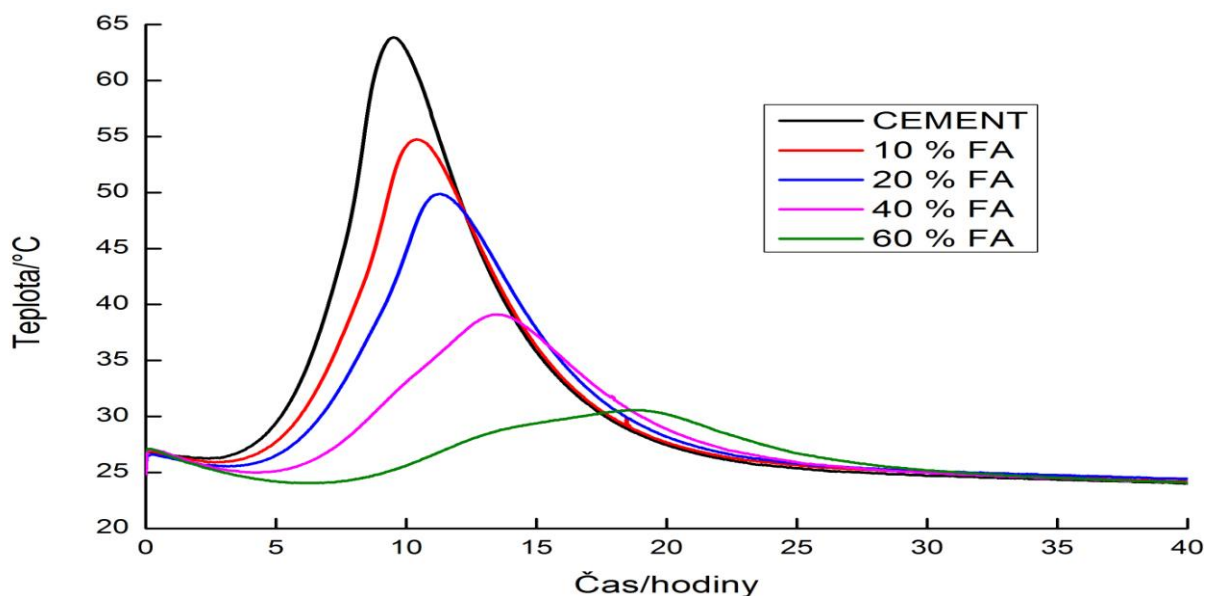
Výsledky jednotlivých kalorimetrických křivek popílek s určením maximální teploty a času, kdy bylo dosaženo maximální teploty, jsou zpracovány v grafech č. 28 až č. 45 a v tabulce č.11.

Tabulka 11: Vyhodnocení kalorimetrických křivek

Záměš	Maximální teplota [°C]	Čas maximální teploty [hod]
PC	63,87	9,51
PC_TUŠIMICE_10%	54,75	10,38
PC_TUŠIMICE_20%	49,88	11,31
PC_TUŠIMICE_40%	39,12	13,51
PC_TUŠIMICE_60%	30,56	19,86
PC_PRŮNEŘOV_10%	53,24	10,68
PC_PRŮNEŘOV_20%	45,12	11,81
PC_PRŮNEŘOV_40%	35,89	13,65
PC_PRŮNEŘOV_60%	30,04	14,31
PC_POŘÍČÍ LOŽE_10%	53,94	9,81
PC_POŘÍČÍ LOŽE_20%	48,20	8,68
PC_POŘÍČÍ LOŽE_40%	42,22	8,07
PC_POŘÍČÍ LOŽE_60%	34,39	10,94
PC_POŘÍČÍ FILTR_10%	56,24	9,38
PC_POŘÍČÍ FILTR_20%	49,51	8,37
PC_POŘÍČÍ FILTR_40%	46,00	7,04
PC_POŘÍČÍ FILTR_60%	43,54	5,04

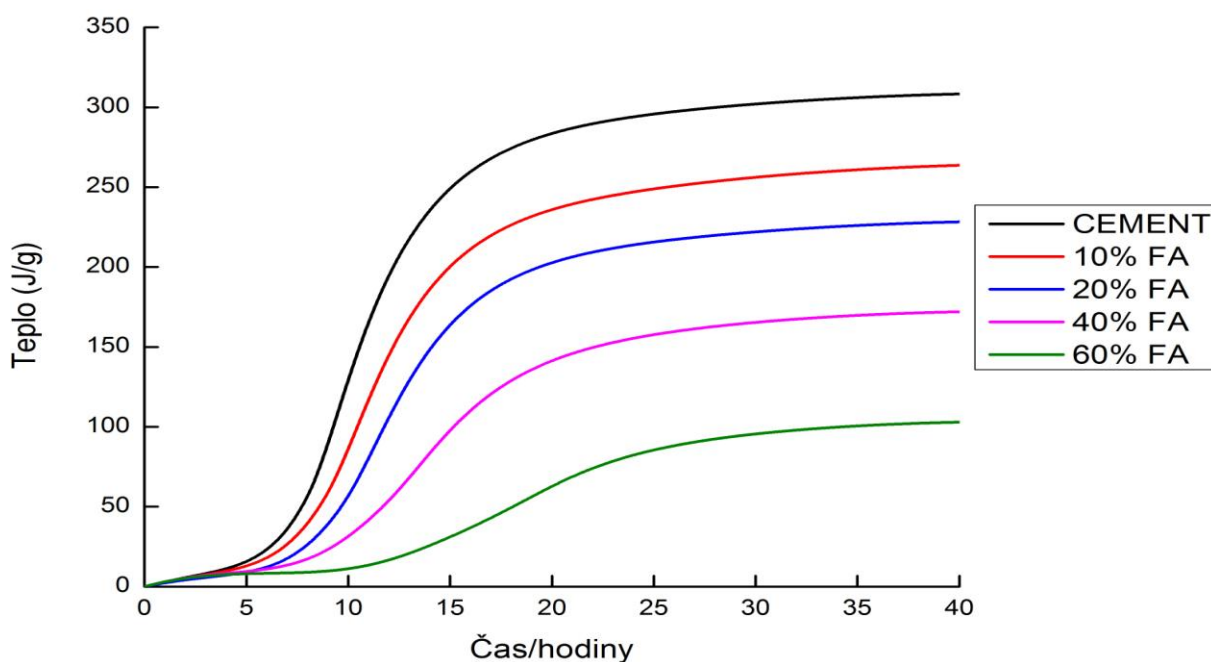
5.2.1 Kalorimetrie pro jednotlivé popílký

5.2.1.1 Tušimice II



Graf 28: Hydratační křivka-Tušimice

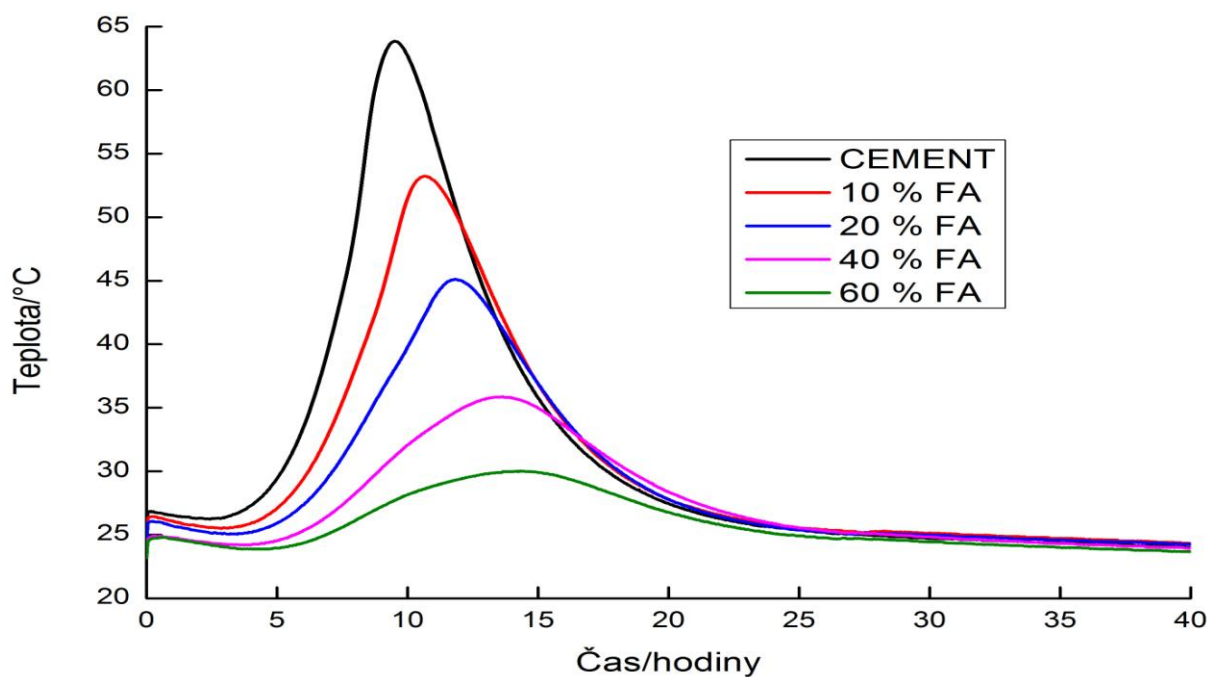
Hydratační křivky pro jednotlivé procentuální náhrady popílků ukazují, že maximální dosažená teplota klesá s množstvím náhrady PC popílkem. Dále dochází ke zpomalení hydratace s rostoucím množstvím popílku.



Graf 29: Integrální křivka-Tušimice

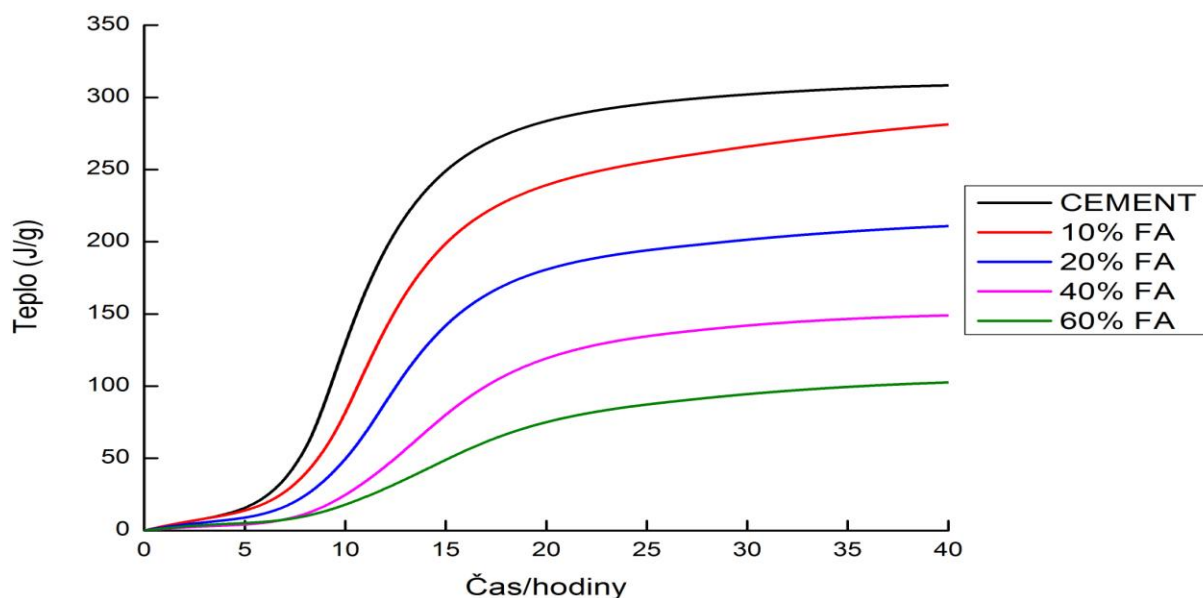
Celkové množství uvolněného tepla během hydratačních reakcí je největší pro čistý PC. Celkové uvolněné teplo klesá lineárně s rostoucím přídatkem popílku. Integrální a hydratační křivky jsou vzájemně spjaté, s rostoucí max. teplotou roste množství uvolněného tepla.

5.2.1.2 Průněřov I



Graf 30: Hydratační křivka-Průněřov

Hydratační křivky pro jednotlivé procentuální náhrady popílků ukazují, že maximální dosažená teplota, klesá s množstvím přídavku popílku. Dále dochází ke zpomalení hydratace s rostoucím množstvím popílku. Oba vysokoteplotní popílky vykazují analogické chování, což je způsobeno podobným fázovým složením.

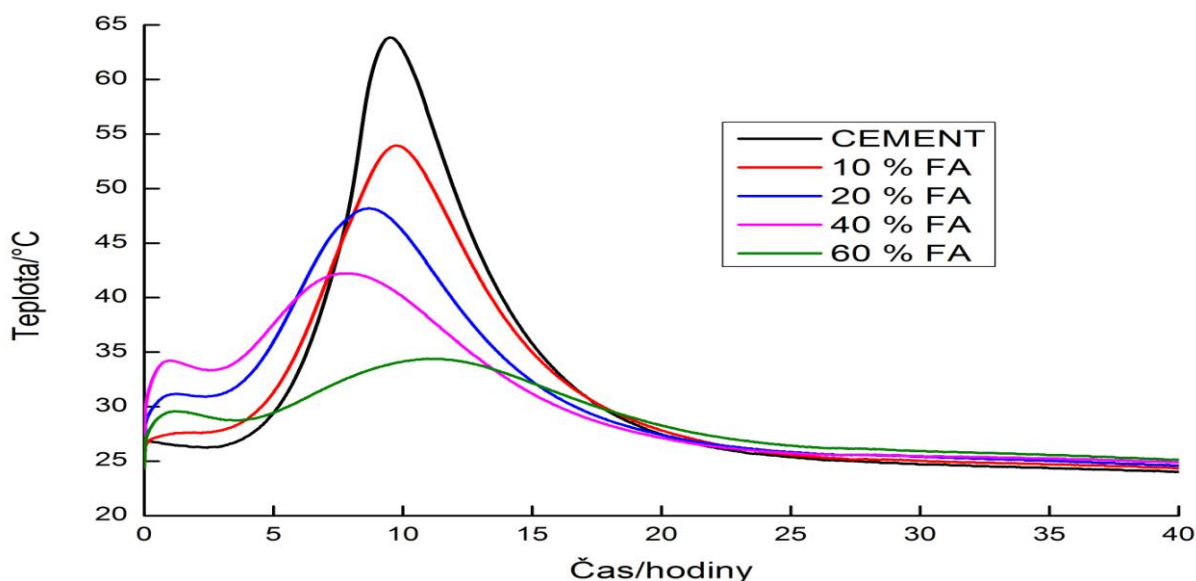


Graf 31:Integrální křivka-Průněřov

Celkové množství uvolněného tepla během hydratačních reakcí je největší pro čistý PC. Celkové uvolněné teplo klesá s rostoucím přídavkem popílků z důvodu nedostatku portlanditu vznikajícího při hydrataci portlandského cementu, jenž je potřebný na pucolánovou reakci s popílkem.

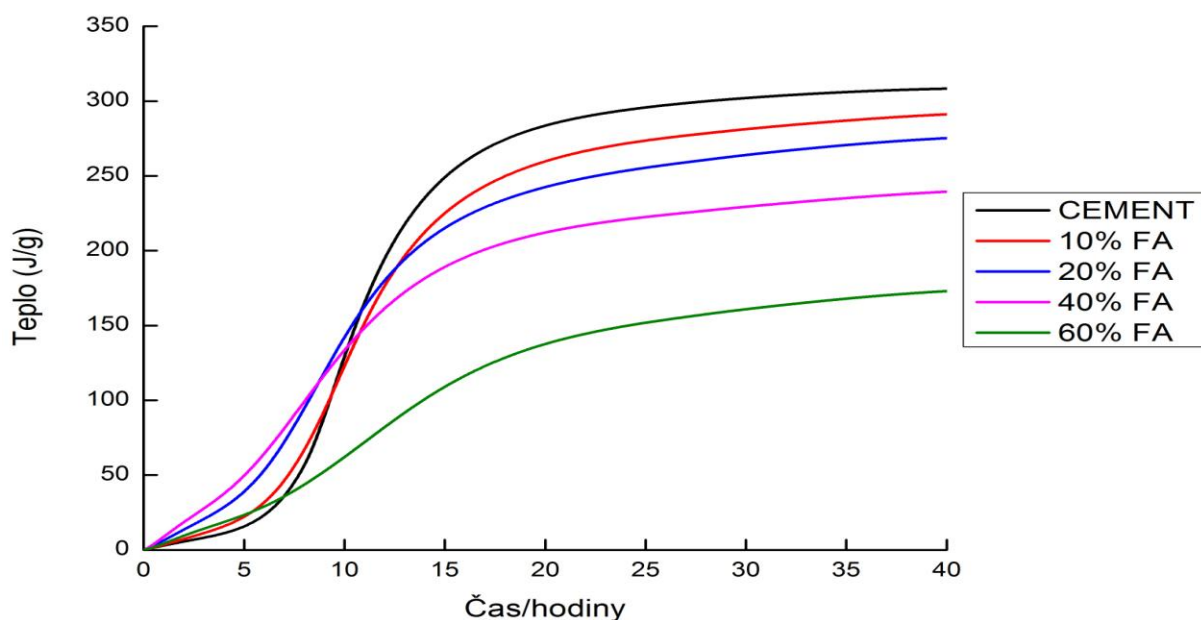
Porovnáním kalorimetrických křivek s pevnostmi v tlaku pro vysokoteplotní popílky lze říci, že čím větší je celkové uvolněné teplot tím je pevnost v tlaku vyšší. U pevností v tahu není jasná závislost.

5.2.1.3 Poříčí lože K7



Graf 32: Hydratační křivka_Poříčí lože K7

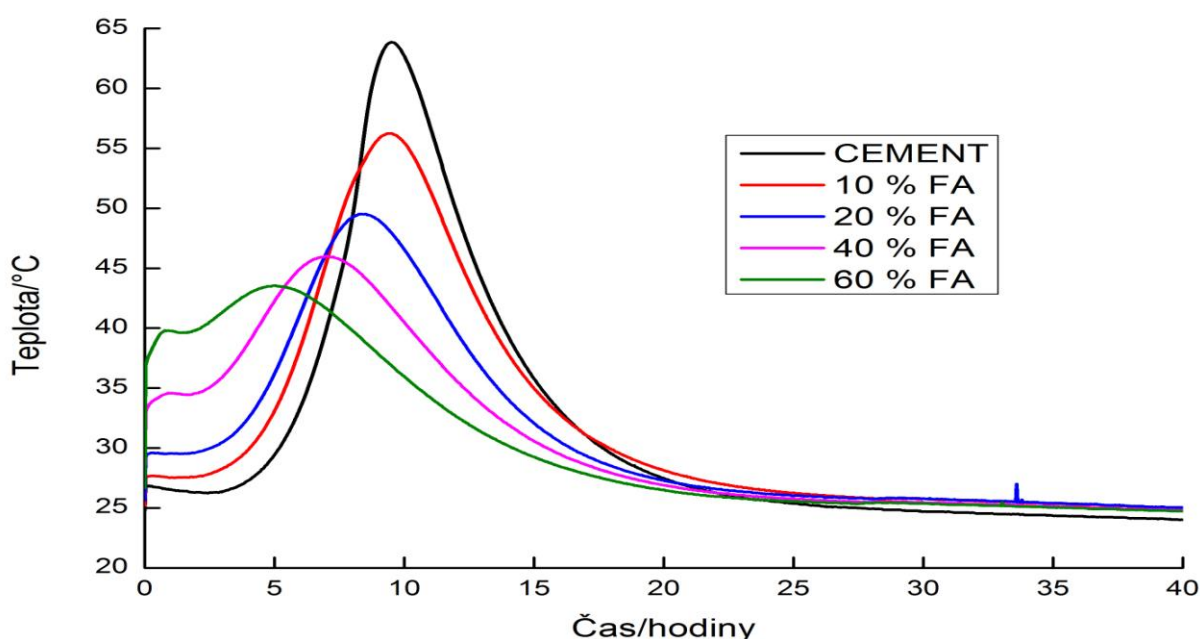
Hydratační křivky pro jednotlivé množství vykazují závislost, že se zvyšujícím se množstvím náhrady popílku klesá max.teplota. Pro 20 a 40% náhradu dochází ke zrychlení hydratace, počátku tuhnutí a konce tuhnutí. Pro náhrady 10 a 60 % je rychlost hydratace shodná s PC. Toto odlišné chování lze vysvětlit na základě obsahu volného vápna ve fluidních popílcích, jak bude následně ukázáno. Dále jsou na grafu zachyceny první píky, které odpovídají tvorbě ettringitu při tzv. falešném tuhnutí.



Graf 33: Integrální křivka_Poříčí lože K7

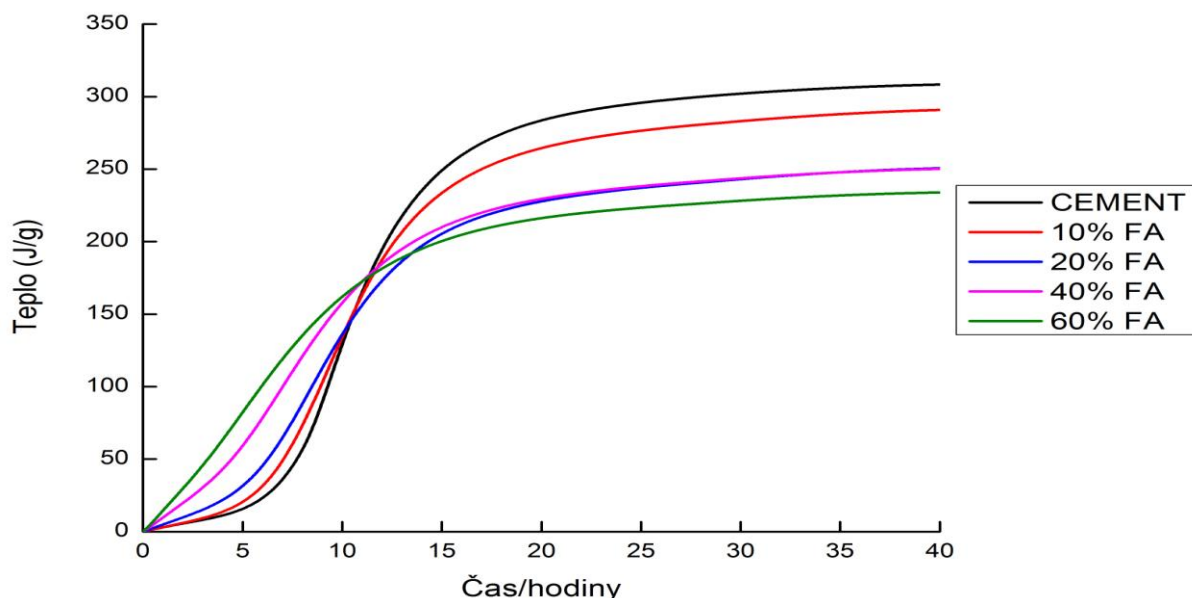
Celkový vývin tepla je nejvyšší pro čistý PC. S rostoucím množstvím náhrady celkové uvolněné teplo klesá. Vývin tepla pro všechny malty s náhradou FA je do sedmé hodiny vyšší než pro PC, což je způsobeno reaktivitou anhydritu a volného vápna obsaženého v popílcích.

5.2.1.4 Poříčí filtr K7



Graf 34: Hydratační křivka_Poříčí filtr K7

Hydratační křivky pro jednotlivá množství náhrady vykazují závislost, že se zvyšujícím se množstvím popílků klesá max.teplota. Dále zde dochází ke zrychlení hydratace, což je způsobeno reaktivním volným vápnem, kterého je v tomto popílků obsaženo 12,4 %. Dále jsou zde zaznamenány první píky během hydratace odpovídající vzniku ettringitu při falešném tuhnutí, vznikajícího reakcí složek cementu s anhydritem obsaženým v popílků.



Graf 35: Integrální křivka_Poříčí filtr K7

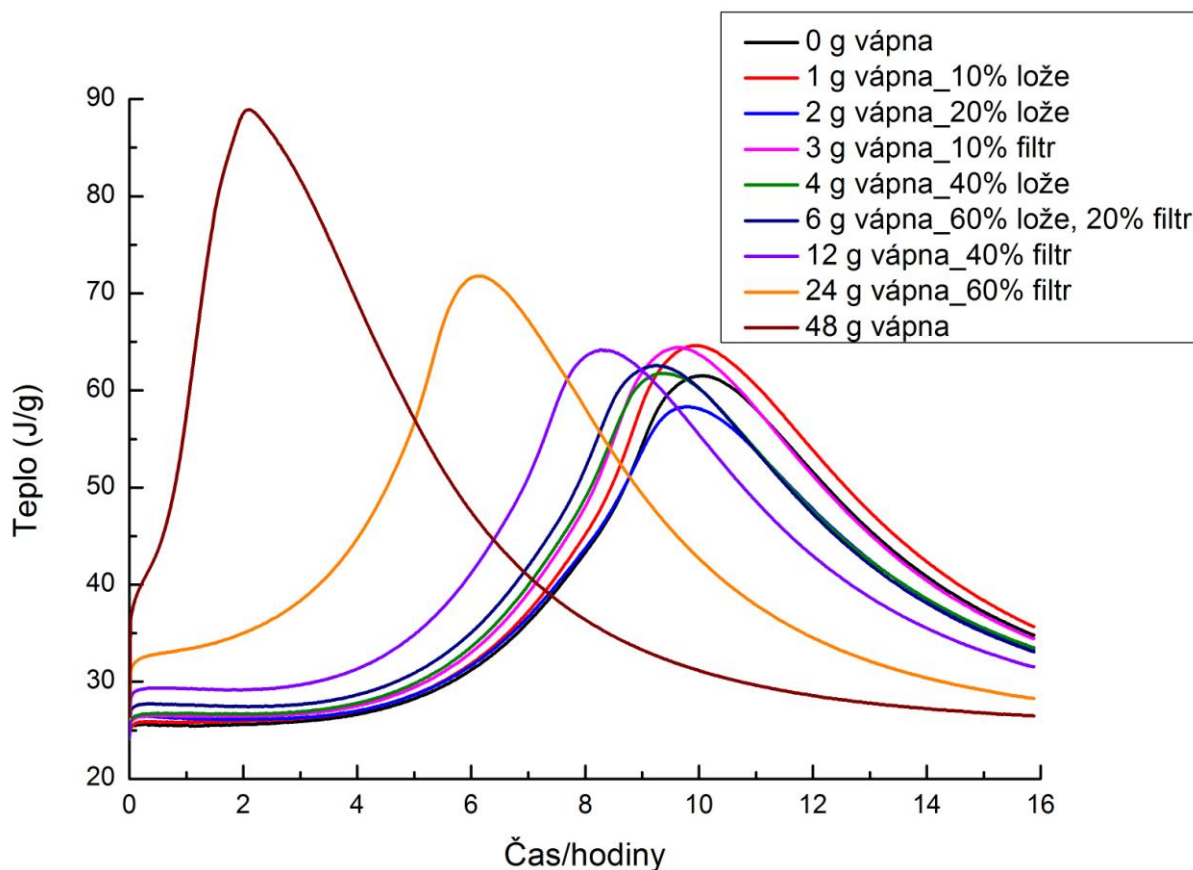
Celkový vývin tepla je nejvyšší pro PC a s rostoucím množstvím náhrady klesá. Celkový vývin tepla do desáté hodiny je pro PC s náhradou FA vyšší než pro čistou cementovou pastu, což je způsobeno exotermní reakcí volného vápna přítomného v popílků.

Vliv volného vápna na urychlení hydratace

Fluidní popílek Poříčí lože obsahuje 3,8 % a Poříčí filtr 12,4 % volného vápna. Byly připraveny směsi cementu, vápna a vody (tabulka č.12), přičemž množství bylo voleno tak, aby odpovídalo procentuálnímu obsahu volného vápna v popílcích při procentuálních náhradách 10, 20, 40 a 60 %.

Tabulka 12: Příprava záměsí odpovídající množství volného vápna ve fluidních FA

Číslo záměsi	Cement [g]	Voda [g]	Vápno [g]	Odpovídá % náhradě volného vápna v FA Poříčí
1	250	100	0	-
2	250	100	1	10 % lože
3	250	100	2	20 % lože
4	250	100	3	10 % filtr
5	250	100	4	40 % lože
6	250	100	6	60 % lože, 20% filtr
7	250	100	12	40 % filtr
8	250	100	24	60 % filtr
9	250	100	48	-



Graf 36: Vliv volného vápna na urychlení hydratace fluidních popílků

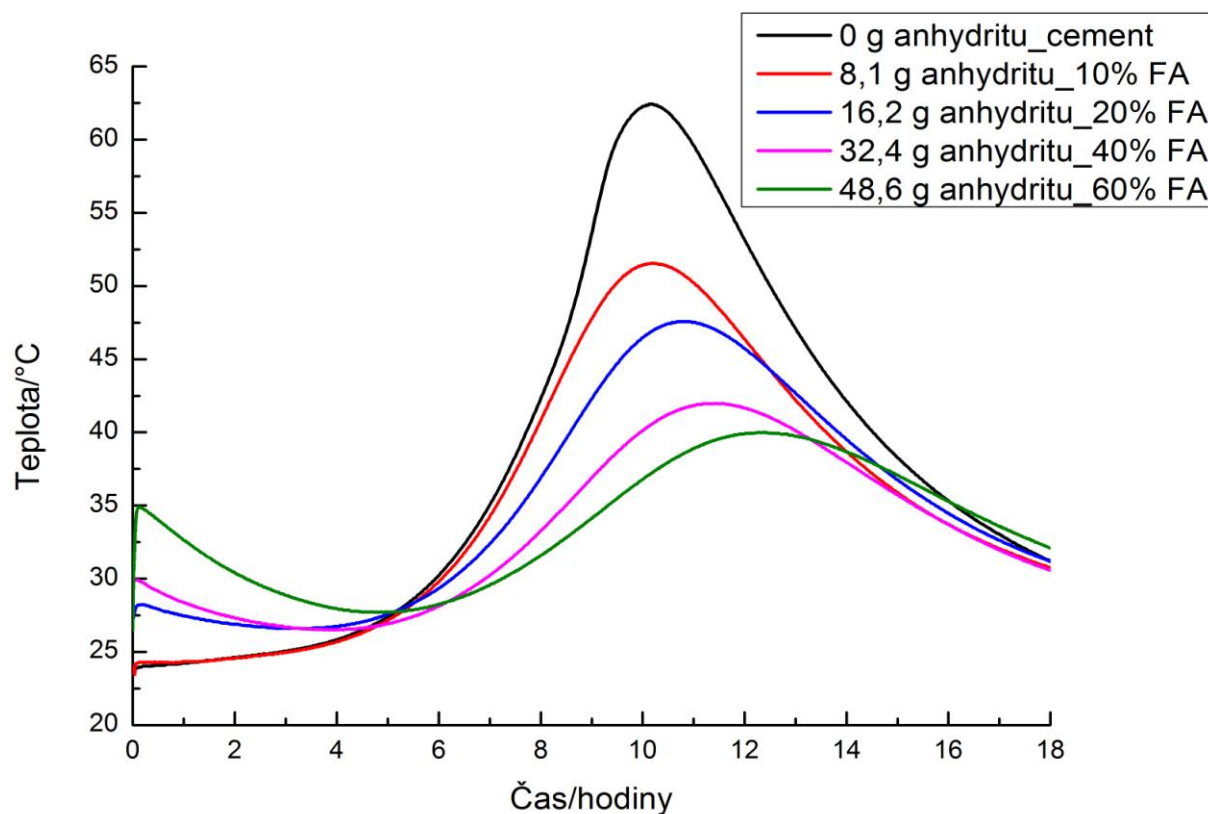
Snížení doby tuhnutí pomocí anhydritu

Snížení doby tuhnutí pomocí anhydritu obsaženého ve fluidních popílcích za vzniku ettringitu, lze pozorovat na kalorimetrické křivce jako první pík.

Fluidní popílek Poříčí lože obsahuje 31,5 % a Poříčí filtr 33,6 % anhydritu. Byly připraveny směsi cementu, energosádrovce a vody (tabulka č.13), přičemž množství bylo voleno tak, aby odpovídalo 32,5% obsahu anhydritu v popílcích při procentuálních náhradách 10, 20, 40 a 60 %.

Tabulka 13: Příprava záměsí odpovídající procentuálnímu množství anhydritu ve fluidních FA

Číslo záměsi	Cement [g]	Voda [g]	Energosádrovec [g]	Anhydrit [g]	Odpovídá % náhradě anhydritu v obou FA Poříčí
1	250	100	0	0	-
2	250	100	10,25	8,1	10 %
3	250	100	20,5	16,2	20 %
4	250	100	41,0	32,4	40 %
5	250	100	61,5	48,6	60 %

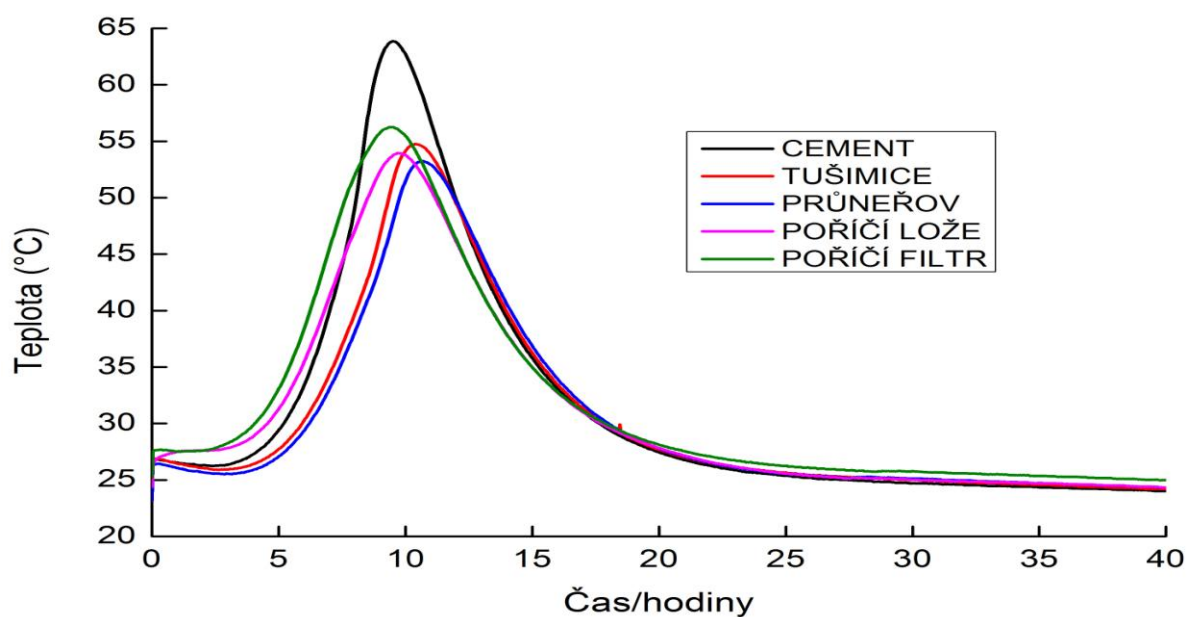


Graf 37: Vliv anhydritu ve fluidních popílcích na hydratační reakci

Urychlení hydratace u fluidních popílků lze zdůvodnit obsahem volného vápna a vznik prvního píku charakterizující tvorbu ettringitu je v důsledku falešného tuhnutí. Obě tyto skutečnosti byly potvrzeny kalorimetrickým měřením.

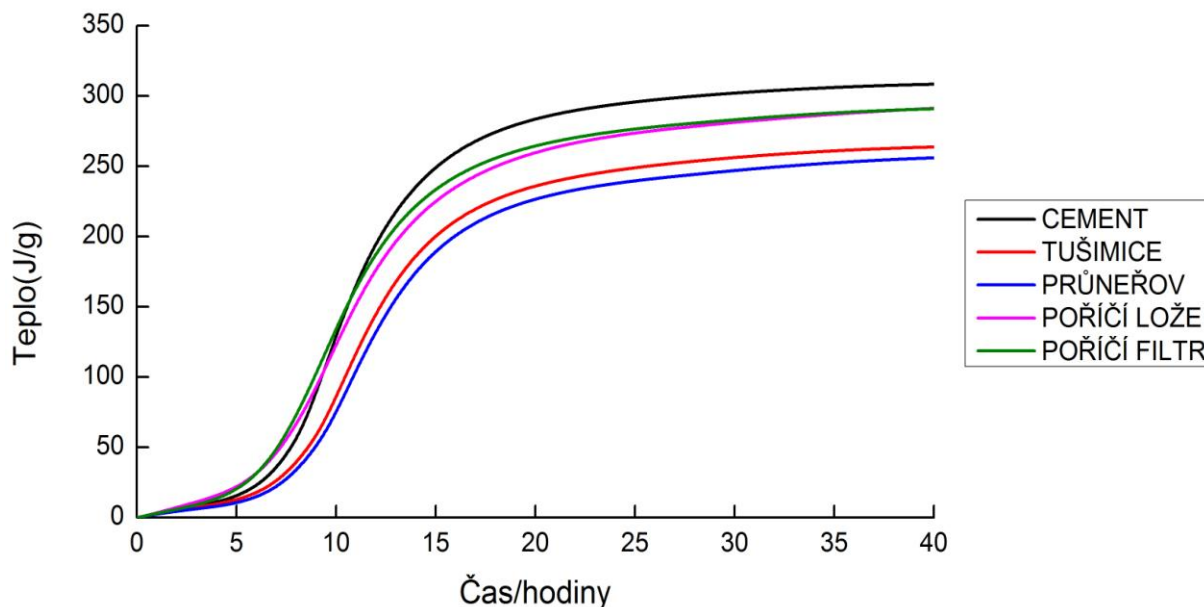
5.2.2 Kalorimetrie dle procentuální náhrady

5.2.2.1 10% náhrada FA



Graf 38: Hydratační křivka-10%

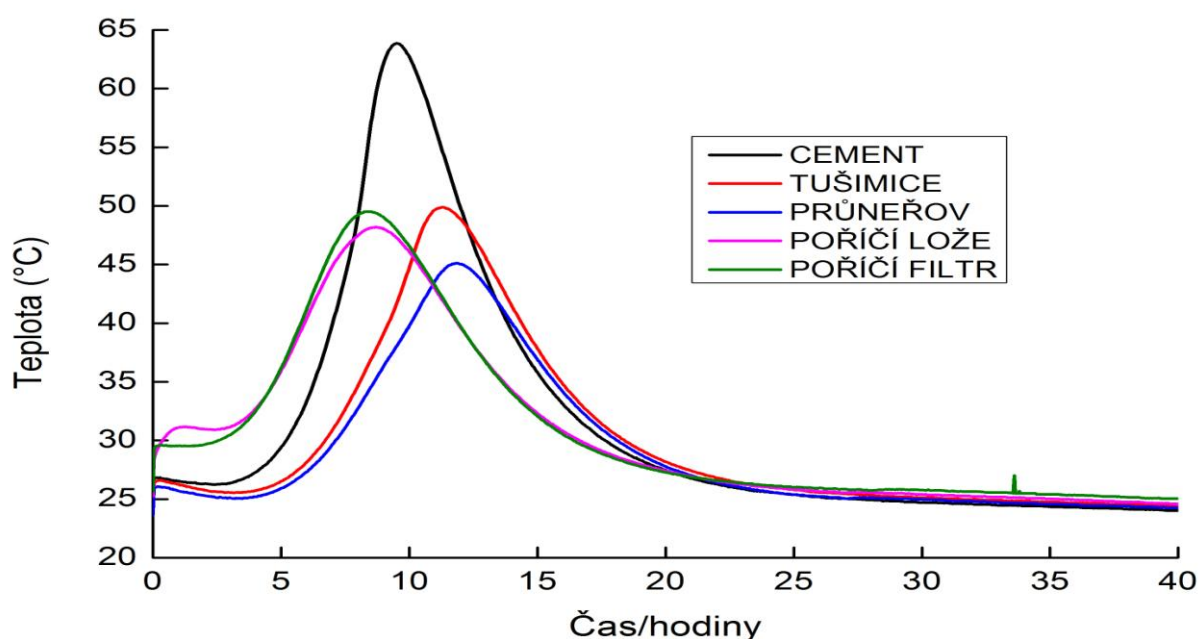
Hydratační křivky dosahují maximální teploty přibližně stejné pro všechny PC s popílkou, teplota je však nižší než pro čistou cementovou pastu. Počátek i konec tuhnutí je pro oba PC s fluidními popílkou rychlejší oproti popílkům vysokoteplotním, což je způsobeno silnou exotermní reakcí volného vápna.



Graf 39: Integrální křivka-10%

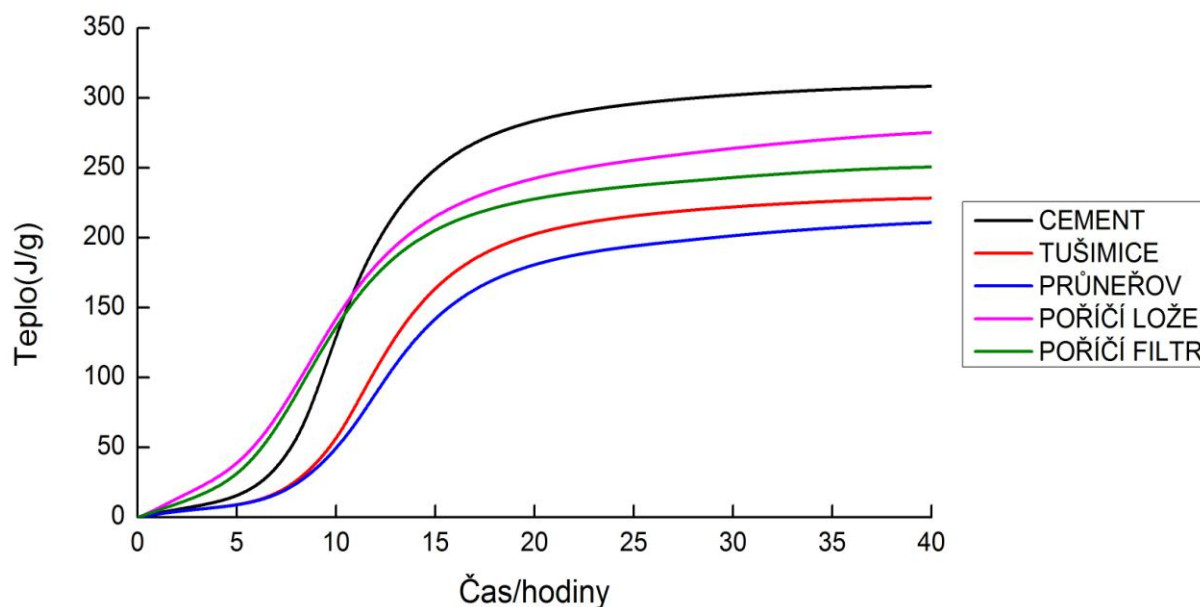
Celkový vývin tepla pro všechny PC s náhradou popílkou dosáhl nižší hodnoty než pro čistou cementovou pastu. Pro popílkou vysokoteplotní je celkový vývin tepla nižší oproti popílkům fluidním, což je způsobeno reaktivitou fází v popílkou. Jelikož je fázové složení obou vysokoteplotních popílků i obou fluidních popílků velmi podobné, dochází k podobným nárůstům celkového uvolněného tepla.

5.2.2.2 20% náhrada FA



Graf 40: Hydratační křivka-20%

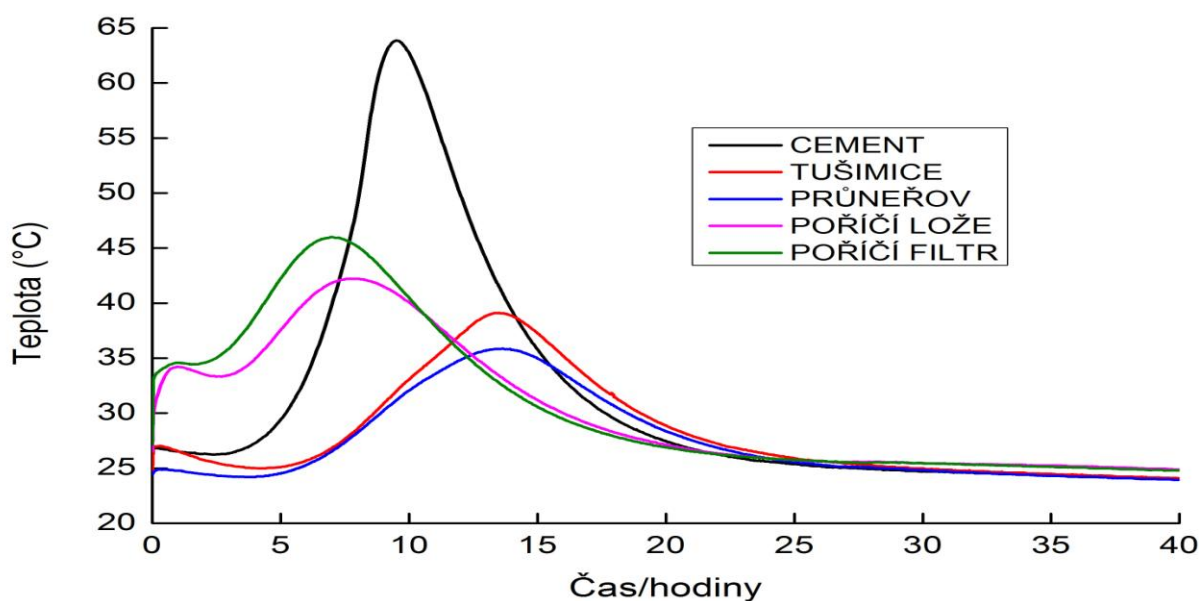
Hydratační křivky dosahují maximální teploty přibližně stejné pro všechny PC s náhradou popílků, výjimkou je popílek Průněřov u kterého je dosažená teplota nižší. Všechny max. teploty jsou nižší než pro čistou cementovou pastu. Počátek i konec tuhnutí je pro oba PC s fluidními popílků rychlejší oproti popílkům vysokoteplotním i čisté cementové pastě, což je způsobeno reaktivitou volného vápna. V grafu pro křivku Poříčí lože lze pozorovat první pík odpovídající vzniku ettringitu.



Graf 41: Integrální křivka-20%

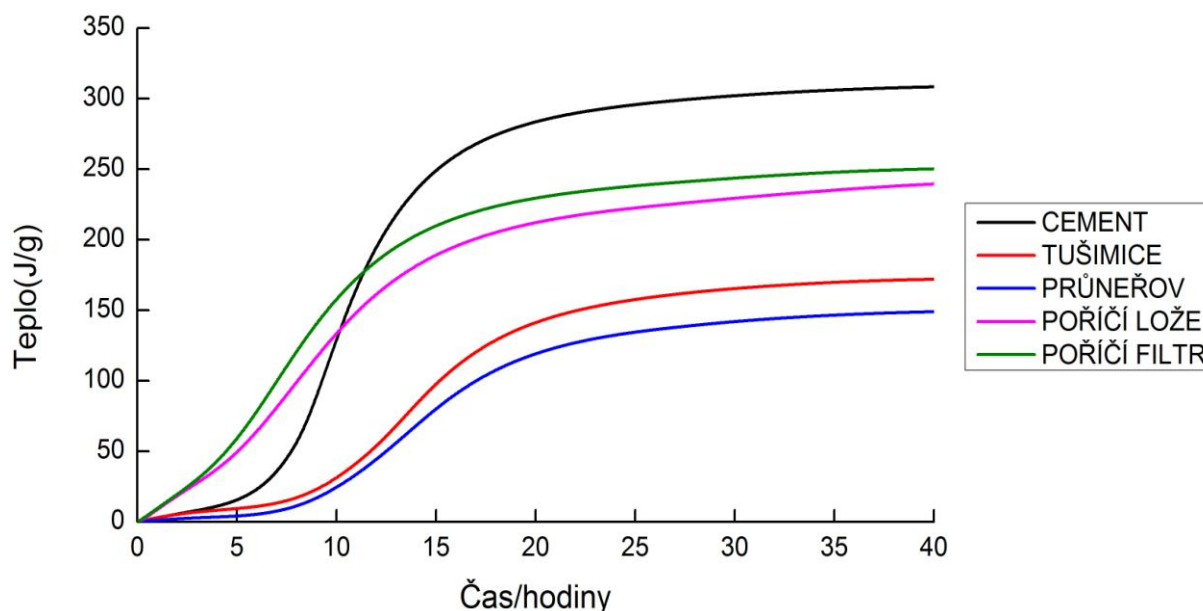
Celkový vývin tepla je nejvyšší pro PC. Fluidní popílků vykazují vyšší vývin tepla než vysokoteplotní avšak nižší než PC. Do desáté hodiny je množství vyvinutého tepla pro fluidní popílků vyšší než pro cementovou pastu, což je způsobeno reaktivitou volného vápna a anhydritu.

5.2.2.3 40% náhrada FA



Graf 42: Hydratační křivka-40%

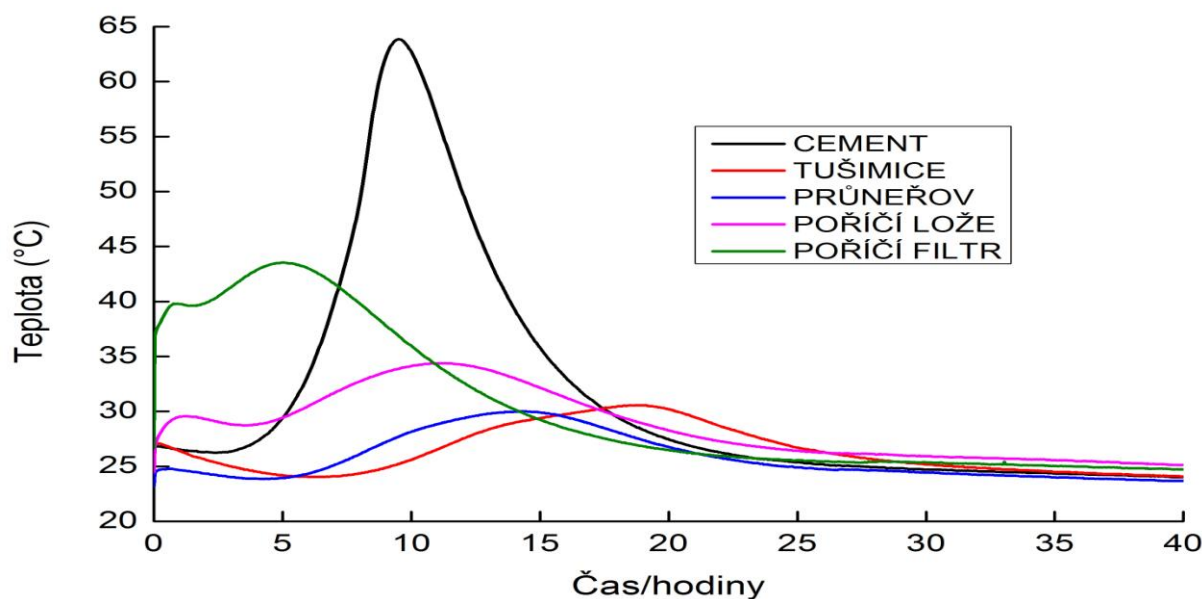
Hydratační křivky pro PC s fluidními popílkami dosahují maximální teploty vyšší než pro PC s vysokoteplotními popílkami, avšak nižší než pro cementovou pastu. Počátek i konec tuhnutí je pro oba PC s fluidními popílkami rychlejší oproti PC s popílkami vysokoteplotními a cementovou pastu, což je způsobeno reaktivitou volného vápna. Poříčí filtr obsahuje volného vápna více než Poříčí ložový, to vede ještě k většímu urychlení hydratace a dosažení vyšší max. teploty. Opět je zde zachycen první pík odpovídající tvorbě ettringitu.



Graf 43: Integrální křivka-40%

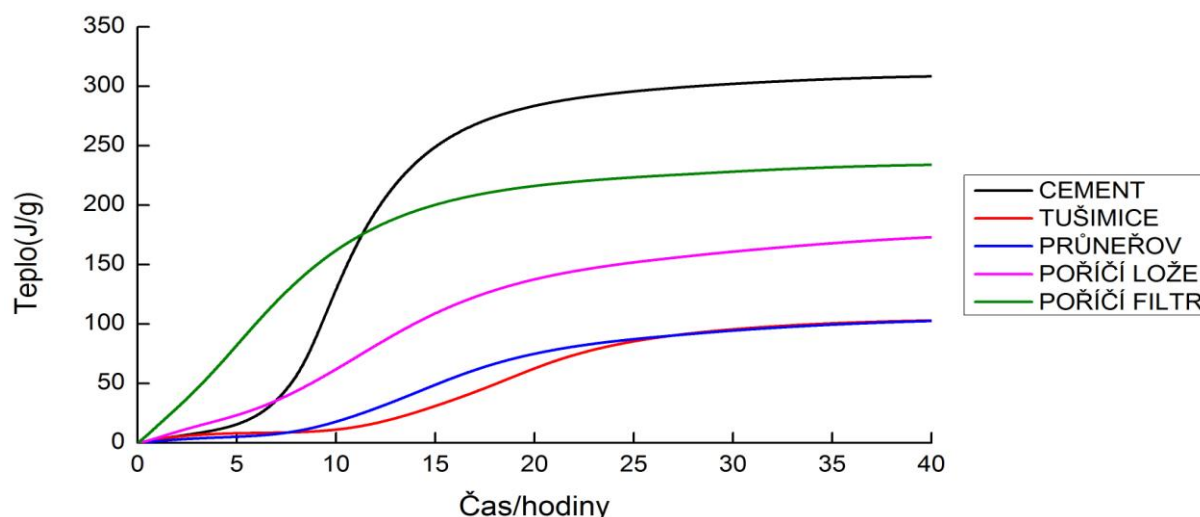
Celkový vývin tepla je nejvyšší pro čistou cementovou pastu. Fluidní popílkami vykazují vyšší vývin tepla než vysokoteplotní avšak nižší než cementová pasta. Do desáté hodiny je množství vyvinutého tepla pro fluidní popílkami vyšší než pro PC, to je způsobeno reaktivitou volného vápna a anhydritu.

5.2.2.4 60% náhrada FA



Graf 44: Hydratační křivka-60%

Hydratační křivka dosahuje max. teploty pro čistou cementovou pastu, dále pak pro Poříčí filtr. Pro ostatní popílký není dosažená teplota již tak vysoká. Pro popílek Poříčí filtr dochází k urychlení hydratace, z důvodu reaktivity velkého množství volného vápna. Ostatní popílký se naopak oproti cementové pastě při hydrataci zpomalují.



Graf 45: Integrální křivka-60%

Celkový vývin tepla je nejvyšší pro PC. Fluidní popílký vykazují vyšší vývin tepla než vysokoteplotní avšak nižší než cementová pasta. Do desáté hodiny je množství vyvinutého tepla pro fluidní popílký Poříčí vyšší než pro PC, což je způsobeno reaktivitou volného vápna a anhydritu. Celkově dochází při zvyšování náhrady popílkem ke snižování množství celkového uvolněného tepla z důvodu vyšší reaktivity cementu oproti popílkem.

5.2.3 Závěrečné zhodnocení kalorimetrických měření

Při kalorimetrickém měření bylo zjištěno, že popílký snižují maximální teplotu dosaženou během hydratace oproti čisté cementové pastě a to při všech náhradách. S přítomností větší náhrady dochází ke snižování dosažené max. teploty, což je způsobeno menší exotermní reaktivitou popílků oproti cementu. Dále bylo zjištěno, že popílek Poříčí filtr se zvyšující se náhradou snižuje max. teplotu nejméně a to z důvodu vysoké exotermní reaktivity přítomného volného vápna. Nejvýraznější snížení max. teploty dochází u vysokoteplotních popílků při náhradě 60 %. U fluidního popílkem Poříčí filtr K7 pro náhradu 60 % je dosažená maximální teplota již po 5 hodinách, což je způsobeno velkou reaktivitou volného vápna v popílkem. Tento závěr je v souladu s grafem č. 36. U fluidních popílků lze pozorovat první pík, který přísluší tvorbě ettringitu vznikajícího z anhydritu, složek cementu a vody. Tyto výsledky byly potvrzeny v grafu č. 37.

Celkový vývin tepla klesá se zvyšujícím se množstvím náhrady cementu popílkem, což je způsobeno neúplným zreagováním veškerých popílků, které působí jako plnivo a nepodílí se tedy na vývoji celkového tepla. Celkové uvolněné teplo je pro fluidní popílký vyšší oproti popílkům vysokoteplotním z důvodu vyšší reaktivity fází ve fluidním popílkem, především volného vápna a anhydritu. Největšího vývinu tepla je dosaženo u FA Poříčí filtr K7 z důvodu vyššího obsahu volného vápna oproti FA Poříčí lože. Další v pořadí podle množství uvolněného tepla po fluidních popílcích byl FA Tušimice a nejméně tepla uvolňoval FA Průněřov a to z důvodu nižšího množství amorfní fáze oproti FA Tušimice.

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na zkoumání vlastností cementových malt s částečnou náhradou cementu popílky. Konkrétně byly použity popílky Tušimice II a Průněřov I, což jsou popílky vznikající vysokoteplotním spalováním, normou ČSN EN 450 povolené. Dále byly použity popílky Poříčí lože K7 a Poříčí filtr K7, což jsou popílky z fluidního spalování dle této normy zakázané. Náhrady byly prováděny v množství 10, 20, 40 a 60 % cementu popílkem. V práci jsou tedy porovnávány čtyři popílky se snahou vybrat nejvhodnější jako náhradu cementu a je také provedeno porovnávání vysokoteplotních a fluidních popílků mezi sebou. Bylo tomu učiněno z důvodu, že fázové složení fluidních a vysokoteplotních popílků je značně rozdílné, což je způsobené teplotou spalování uhlí. Složky lišící se ve fázovém složení jsou mullit, volné vápno a anhydrit. Mullit vzniká pouze vysokoteplotním spalováním při dostatečné teplotě na jeho formování. Volné vápno a anhydrit, jsou přítomny pouze u fluidního spalování a vznikají jako produkt odsíření vápencem. Právě fázové složení má hlavní vliv na mechanické vlastnosti a tepelné zabarvení při hydrataci připravených cementových malt.

V rámci měření mechanických vlastností byly sledovány pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu na automatickém lisu. Vývoj teploty a tepla byl měřen na vícekanálovém isoperibolickém kalorimetru.

Pevnosti v tahu za ohybu mají po 1 dni téměř všechny malty z PC s náhradou popílky nižší než čistá cementová pasta. Po 7 dnech vykazuje většina malt s náhradou popílků vyšší pevnosti než cementová pasta. Po 28 dnech vykazují vyšší pevnosti v podstatě všechny malty s náhradou popílky kromě Tušimic II pro náhradu 60 %. Mezi 7 a 28 dnem je patrné, že cementová pasta nabývá pevností. U malt s fluidním popílkem se pevnosti mezi 7 a 28 dnem u většiny procentuálních náhrad zvyšují, což lze přiřadit reaktivnějším fázím ve fluidním popílkem. U malt s vysokoteplotním popílkem pevnosti mezi těmito dny klesají (s výjimkou FA Průněřov pro 60% náhradu). Po 1 dni se s zvýšením přídavku snižuje pevnost, zatímco po 28 dnech jsou všechny pevnosti podobné, pouze pro maltu s FA Tušimice pro 60 % byla naměřena malá pevnost. Příčinou vzájemně odlišných pevností pro oba typy popílků je především rozdílné fázové složení, rychlost pucolánové reakce a z toho vyplývající množství vzniklého CSH gelu jako nositele dlouhodobé pevnosti. Při vzájemném porovnání jsou mírně lepší PC s popílkem vysokoteplotními než popílkem fluidními.

Pevnosti v tlaku mají všechny cementové malty s náhradou popílků po 1 dni menší než cementová pasta, s rostoucím množstvím přídavku popílků pevnosti klesají. Po 7 dnech se pevnost zvyšuje, je zde pozorována závislost, že s větším množstvím náhrady pevnosti klesají. Po 28 dnech je zde trend, že s rostoucím množstvím FA klesají pevnosti. Cementová malta s náhradou fluidním popílkem Poříčí lože pro náhradu 10, 20 a 40 % FA převýšila pevnosti cementových past. Pevnosti po 28 dnech se jeví vyšší pro PC s fluidními popílkem než vysokoteplotními při všech náhradách. Celkově lze říci, že pevnosti cementové malty z fluidních popílků jsou lepší z důvodu fázového složení. Hlavně obsahu volného vápna a anhydritu. Na rozdíly pevností v tlaku mezi oběma popílkem má vliv také vzniklá mikrostruktura (obrázky č.25 a 26).

Při kalorimetrickém měření bylo zjištěno, že popílky snižovaly maximální teplotu dosaženou během hydratace oproti PC při všech náhradách. S použitím vyšší náhrady docházelo k vyššímu poklesu dosažené max.teploty, což bylo způsobeno menší exotermní reaktivitou popílků oproti cementu. Dále bylo zjištěno, že popílek Poříčí filtr se zvyšující se

náhradou snižoval max. teplotu nejméně a to z důvodu vysoké exotermní reaktivity přítomného volného vápna. K nejvyššímu snížení max. teploty docházelo pro vysokoteplotní popílky při náhradě 60 %. U fluidního popílku Poříčí filtr K7 pro náhradu 60 % byla dosažená maximální teplota již po 5 hodinách. To bylo způsobeno velkou reaktivitou volného vápna v popílku, tento závěr je v souladu s grafem č. 36. U fluidních popílků byl také pozorován první pík, který příslušel tvorbě ettringitu vznikajícího z anhydritu, složek cementu a vody při tzv. falešném tuhnutí. Tyto výsledky byly potvrzeny v grafu č. 37.

Celkový vývin tepla klesal se zvyšujícím se množstvím náhrady popílkem. To bylo způsobeno neúplným zreagováním veškerého popílku, který působil jako plnivo a nepodílel se na vývoji celkového tepla. Celkové uvolněné teplo bylo pro fluidní popílky vyšší oproti popílkům vysokoteplotním z důvodu vyšší reaktivity fází ve fluidním popílku, především volného vápna a anhydritu. Největšího vývinu tepla bylo dosaženo u FA Poříčí filtr K7 z důvodu vyššího obsahu volného vápna oproti FA Poříčí lože. Další v pořadí podle množství uvolněného tepla po fluidních popílcích byl FA Tušimice a nejméně tepla uvolňoval FA Průněřov a to z důvodu nižšího množství amorfní fáze oproti FA Tušimice.

Max. teplota vznikající během hydratace má vliv na rozdílné použití betonů. Betony, při kterých se dosahuje menší max. teploty jsou vhodné na betonování, protože zde nehrozí popraskání v důsledku velkého gradientu teploty. Vyšší max. teploty jsou naopak vhodné na výrobu prefabrikovaných dílců jako jsou betonové pražce a svodidla, kde vlivem vyšší teploty dochází k rychlejšímu tuhnutí a tvrdnutí. Pro vztah mezi pevností v tlaku a celkovým uvolněným teplem platí, že čím vyšší je uvolněné teplo tím dosahují cementové malty vyšší pevnosti v tlaku. Pro pevnosti v tahu za ohybu nebyl tento trend pozorován.

Je potřeba si uvědomit, že složení popílků je velmi proměnlivé, v případě průmyslového využití by musela být neustále kontrolována kvalita. Z výsledků vyplynulo, že lepší mechanické vlastnosti mají fluidní popílky a to zejména pevnosti v tlaku. V tahu jsou pevnosti srovnatelné s popílkami vysokoteplotními.

U fluidních popílků které vykazují vyšší pevnosti dochází k vyššímu vývinu teploty a tepla. Rovněž dochází ke zrychlení hydratace. Z tohoto důvodu by byly tyto popílky vhodné spíše pro výrobu prefabrikovaných dílců. Naopak vysokoteplotní popílky, které dosahují o něco nižších pevností by byly vhodné vzhledem ke zpomalení hydratace a menšímu vývinu teploty a tepla pro klasické betonování i betonování v bloku.

U fluidních popílků je hlavním problémem již zmíněná norma, která striktně předepisuje parametry popílku při použití jako náhrady do betonu. Největší problém jsou kritéria množství CaO , SO_3 a ztráta žíháním, které fluidní popílky většinou nesplňují.

U vybraných fluidních popílků bylo pomocí XRD analýzy zjištěno pro Poříčí lože 3,8 % a pro Poříčí filtr 12,8 % volného vápna. Volné vápno je problematické z důvodu objemové stálosti a tudíž se smí dle normy vyskytovat pouze v množství do 2,5 %. Jeli stanovený obsah větší než 1 % musí být popílek testován na shodu s požadavkem na objemovou stálost. Tyto podmínky splňují pouze vysokoteplotní popílky. Jelikož pro popílek Poříčí lože je hodnota pouze mírně nad limitem, tak při dlouhodobém sledování (měsíce až roky) objemové stálosti by snad mohl být tento popílek používán, aniž by to mělo vliv na vlastnosti betonu. Dalším problémem pro fluidní popílky je předepsané množství síranů SO_3 , které může být max. do 3 % hmotnosti. Toto kritérium nesplňuje ani jeden z používaných fluidních popílku, protože obsahují průměrně 32,5 % anhydritu, vzniklého důsledkem odsiřování vápencem, což je po přepočtu asi 19 % SO_3 . Velké množství anhydritu by bylo možné využít jako náhradu regulátoru tuhnutí namísto používaného sádrovce. Sádrovce jako regulátoru tuhnutí se

používá 5 % hmotnosti cementu. Při úplném nahrazení sádrovce anhydritem (32,5 %), by byla spotřeba fluidního popílku jako regulátoru tuhnutí cementu asi 3x větší než při použití sádrovce. Posledním kritériem je ztráta žíháním, kterou však námi měřené fluidní popílky splňují.

Problematika popílků a především fluidních popílků je velice probíraným tématem a to z hlediska ekologie i stavebnictví. Ve stavebnictví mohou v průběhu následujících let nastat problémy v důsledku normy, která charakterizuje použití popílku do betonu. Například firma Porfix používá do svého pórobetonu vysokoteplotní popílek, avšak v důsledku změny vysokoteplotního spalování na fluidní, lze předpokládat, že bude nucena hledat cesty jak použít fluidní popílek nebo zcela jinou surovinu namísto popílku vysokoteplotního. Pro aplikaci fluidního popílku do betonu by pomohla změna normy a pokračující intenzivní výzkum. Výzkum již přináší na trhu první patentové přihlášky a užité vzory [50].

7 LITERATURA

- [1] SCHNEIDER, M., M. ROMER, M. TSCHUDIN a H. BOLIO. Sustainable cement production - present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011, vol.41, issue 7, s. 642-650.
- [2] MAKARATAT, N., Ch. JATURAPITAKKUL, Ch. NAMARAK a V. SATA. Effects of binder and CaCl_2 contents on the strength of calcium carbide residue-fly ash concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2011, vol.33, issue 3, s. 436-443.
- [3] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010, vol.36, issue 3, s. 327-363.
- [4] World Wide Coal Combustion Products Network Page 3. *World Wide Coal Combustion Products Network* [online]. 2009 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.wccpn.org/ccp-basics.htm>
- [5] FEUERBORN, Hans-Joachim. Coal Combustion Products in Europe - an update on Production and Utilisation, Standardisation and Regulation. In: *World of Coal Ash (WOCA) Conference* [online]. 2011 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.flyash.info/2011/007-feuerborn-2011.pdf>
- [6] BRANDŠTETR, Jiří. Nová druhotná surovina. *Stavební materiály*. 1998, č. 1, s. 13-14.
- [7] ČSN EN 197-1. *Cement část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Praha: ČSNI, 2003.
- [8] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [9] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [10] Aktivita - Svaz výrobců cementu ČR. *Svaz výrobců cementu - Úvod* [online]. © 2008-2012 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf>
- [11] HENNING, Otto a Vladimír LACH. *Chemie ve stavebnictví*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1983, 216 s.
- [12] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. ISBN 80-867-6939-9.
- [13] HEIDELBERG CEMENT GROUP. *Příručka technologa Beton: Suroviny - Výroba - Vlastnosti*. 1. vyd. 2010.
- [14] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [15] TEGEL, Michal. *Slévarenské formovací směsi s cementovými pojivy*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001. 26 s. ISBN 80-214-2040-5
- [16] BULLARD, J., H. JENNINGS, R. LIVNGSTON E, A. NONAT, G. SCHERER, J. SCHWEITZER, K. SCRIVENER a J. THOMAS. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, vol.41, issue 12, s. 1208-1223.
- [17] Concrete Properties and Mix Design. In: *Astec Inc. - Manufacturers of continuous and batch-process hot-mix asphalt plants, concrete plants and soil remediation equipment* [online]. © 2012 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.astecinc.com/images/concrete/presentations/ACPA%20MIX%20DESIGN%20PRESENTATION.pdf>
- [18] AÏTCIN, Pierre-Claude a Sidney MINDESS. *Sustainability of concrete*. New York: Spon Press, 2011, 301 s. Modern concrete technology, 17. ISBN 02-038-5663-5.

- [19] LOTHENBACH, B., K. SCRIVENER a R.D. HOOTON. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2011, vol.41, issue 12, s. 1244-1256.
- [20] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- [21] Svaz výrobců cementu - Publikace. *Svaz výrobců cementu - Úvod* [online]. © 2008-2012 [cit. 2012-04-17].
Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_d_o_betonu.pdf
- [22] ČSN EN 450-1 (722064). *Popílek do betonu: Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. 2008.
- [23] COLLEPARDI, Mario. *The new concrete*. S.l.: Grafiche Tintoretto, 2006, 421 s. ISBN 88-901-4694-X.
- [24] ODLER, Ivan. *Special inorganic cements*. New York: E, 2000, 395 s. Modern concrete technology series (E, 8. ISBN 0-419-22790-3.
- [25] PACEWSKA, B., G. BLONKOWSKI a I. WILINSKA. Investigations of the influence of different fly ashes on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, vol.86, number 1, s. 179-186.
- [26] LEDEREROVÁ, Jaroslava. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. © 2008, č. 4 [cit. 2012-04-17].
Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753
- [27] BRANDŠTETR, Jiří a Jaromír HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion quality tests and application possibilities. *Chemical Papers*. 1996, vol.50, issue 4, s. 188-194.
- [28] *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [29] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie: Modul 2 – Anorganická chemie a chemie anorganických stavebních materiálů*. 1. vydání. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., 2005. 48 s. ISBN 80-7204-409-5.
- [30] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. *Uhlí: Zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002, 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [31] MIKULÍKOVÁ, Regina. *Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování*. Brno, 2002. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav materiálů. Vedoucí práce Prof.Ing.Jiří Brandštetr, DrSc.
- [32] American Society for Testing and Materials (ASTM) C-125. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates; 2007.
- [33] NAVRÁTILOVÁ, Eva a Pavla ROVNANÍKOVÁ. Jemně mletý cihelný střep jako součást vápenných omítek. In: *Metakaolin 2012*. 1. vyd. Brno, 2012, s. 23-31. ISBN 978-80-214-4438-6.
- [34] ROVNANÍK, Pavel a Pavla ROVNANÍKOVÁ. Alternativní silikátové příměsi ve vztahu k obsahu hydroxidu vápenatého v betonu. In: *Technické listy 2007*. 1. vyd. Praha: CIDEAS - Centrum integrovaného navrhování progresivních stavebních konstrukcí, 2008. ISBN 978-80-01-04175-8.
- [35] DONATELLO, S., M. TYRER a C.R. CHEESEMAN. Comparison of test methods to assessment of pozzolanic activity. In: *Cement and Concrete Composites*. Vol.32, 2010, s. 121-127.

- [36] CORDEIRO, G.R., R.D. TOLEDO FILHO, L.M. TAVARES a E.M.R. FAIRBAIRN. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. In: *Cement and Concrete Composites*. Vol.30, 2008, s. 410-418.
- [37] Laboratoře: Centrum materiálového výzkumu. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. © 2012 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/>
- [38] Charakterizace částic a částicových soustav. *Ústav skla a keramiky* [online]. © 2001-2009 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf
- [39] Sympatec's Laser Diffraction: Overview and Concept. *Particle Size Analysis and Particle Shape Analysis by Sympatec* [online]. [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>
- [40] Kadlec a kol.: Procesy potravinářských a biotechnologických výrob, VŠCHT Praha 2003.
- [41] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [42] Rentgenová fluorescenční spektrometrie. *ChemPoint* [online]. © 2012 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [43] MÁTL, L. *Využití RTG difrakční části kombinovaného RTG analyzátoru při výrobě cementu*. brno, 2002. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [44] Fyzport.fjfi.cvut.cz/praktika. *Studium rentgenových spekter Mo a Cu anody* [online]. [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: http://fyzport.fjfi.cvut.cz/Praktika/MoAnoda/praktika/wwwpraktika/Difrakce_rentgenov_eho_zav_.html
- [45] Elektronová mikroskopie pro biology: Skenovací elektronový mikroskop (SEM). *Parazitologický ústav BC AV ČR* [online]. 2010-2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- [46] BÍLÝ, Tomáš. Rozptyl primárních elektronu na atomech zalévacího média biologického materiálu u nízko napětového transmisního elektronového mikroskopu LV EM 5. 2011. Diplomová práce. Jihočeská univerzita, fakulta pedagogická, katedra fyziky. Vedoucí práce RNDr. Stanislav Hucek, Ph.D.
- [47] BRANDŠTETR, J, J. POLCER, J. KRÁTKÝ, R. HOLEŠINSKÝ a J. HAVLICA. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. *Cement and Concrete Research*. 2001, issue 31, s. 941-947.
- [48] ŠRÁMKOVÁ, EVA. *Příprava historických geopolymérů*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
- [49] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotného betonu*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [50] LING, Karel a Renata SZTANKOVÁ. *Stavební směs* [patent]. Česká republika. Užité vzor, 2010 - 22980. Uděleno 10.1.2011. Zapsáno 16.7.2010. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1552059&lan=cs>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PC	portlandský cement
FA	elektrárenský popílek
A	Al_2O_3
H	H_2O
C	CaO
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	SO_3
F	Fe_2O_3
CH	portlandit
C_3S	trikalciumsilikát, alit
C_2S	dikalciumsilikát, belit
C_3A	trikalciumaluminát, celit
C_4AF	brownmillerit
AF_t	ettringit
AF_m	monosulfát
CSH gel	kalciumhydrosilikátový gel
w/c	vodní součinitel cementové pasty
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie
XRD	rentgenová difrakční analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
LOI	ztráta žíháním